

Série A, n° 3871

N° d'ordre :

4722

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Élisabeth DROUARD

1^{re} THÈSE

Étude des spectres de vibration de monocristaux contenant des groupes OH

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 9 Juin 1962 devant la Commission d'examen :

MM. LUCAS R.

Président

MATHIEU J.-P.

CURIEN H.

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

PARIS — 1962

Série A, n° 3871

N° d'ordre :

4722

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Élisabeth DROUARD

1^{re} THÈSE

Étude des spectres de vibration de monocristaux contenant des groupes OH

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 9 Juin 1962 devant la Commission d'examen :

MM. LUCAS R.

Président

MATHIEU J.-P.

CURIEN H.

} *Examineurs*



MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

PARIS — 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléc.	PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	ROCH	T	Géologie.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	JUNG	T	Pétrographie.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	AMIEL	T	Chimie générale.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).	SOUGHAY	T	Chimie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CROQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.)
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTEI	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.	LEDERER	T	Chimie biologique.
DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
EPHRAÏM	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.	COTTE	T	Physique électricité.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie minérale.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.	A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	OLMER	T	Énergétique générale.
MORAND	T	Physique Enseignement.	ULRICH	T	Physiologie végétale.	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.	BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.	BUSER	T	Physiologie comparée.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.	CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.	CASTAING	T	Physique (Orsay).
EICHRORN	T	Botanique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).	NOIROT	T	Evolution des êtres organisés.
THELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES	T	Zoologie.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).				PULLMAN	T	Chimie théorique.
PONCIN	T	Mécanique générale.				TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.				TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
QUELET	T	Chimie organique.				VILLE	T	Économétrie.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.				WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
						DODE	T	Chimie (Orsay).
						FREYMANN	T	Recherches physiques.
						GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

PROFESSEURS (suite)

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).	LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.)			appliquée à la chimie
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et			(Orsay).			théorique et à la phy-
		théorie des groupes.	GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).	M ^{lle} FOURCROY ...		sique nucléaire.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	M. CHATELET		Chimie (P.C.B.).	M ^{me} CHOQUET-		Biol. végétale (S.P.C.N.).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	JEAN	T	Physique nucléaire (Or-	BRUNAT	T	Mécanique analytique et
DELANCE	T	Mathématiques (Orsay).			say).			mécanique céleste.
DENY	T	Mathématiques générales	MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).	M ^{lle} VEIL		Physiologie générale.
		(Orsay).	L. MICHEL		Physique théor. des hau-	LWOFF	T	Microbiologie.
GERMAIN	T	Mécanique théorique des			tes énergies (Orsay).	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et
		fluides.	BERGERARD		Zoologie (Orsay).			expérimentale.
G. LUCAS	T	Géologie.	BERTIN		Electronique (Orsay).	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux
ALLARD	T	Chimie physique.	BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments			nucléaires.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale			(Orsay).	BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
		des hautes énergies	M ^{me} COUTURE ...		Thermodynamique et mé-	CABANNES	T	Mécanique générale.
		(Orsay).			canique physique.	LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C.
BRICARD	T	Météorologie et physi-	ELLENBERGER ...		Géologie appliquée sur			(Orsay).
		que de l'atmosphère			le terr.	MAZET	T	Mécanique générale (Or-
M ^{me} ALBE-FESSARD.		Psychophysiologie.	FRANC		Biol. animale (P.C.B.).			say).
FRIEDEL		Physique des solides	SCHNELL		Botanique tropicale (Or-	CAIRE		Géographie phys. et
		(Orsay).			say).			Géol. dynamique.
M. JULIA		Études des mol. naturel-	STOLEKOWSKI ...		Physiologie générale.	COMOLET		Mécanique des fluides.
		les complexes.	ACHER		Chimie biol. (Orsay).	CORABCEUF		Physiologie animale.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.)	BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
		(Orsay).	BEAUMONT		Biologie animale	GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radio-			(S.P.C.N.).	HOUILLOU		Biologie animale (P.C.B.).
		éléments.	BLAMONT		Géophysique ionosphère.	J. JULIEN		Chimie (P.C.B.).
M ^{lle} QUINTIN	T	Electrochimie.	BOURREAU		Botanique.	MALGRANGE		Tech. math. de la Phys.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	D. CURIE		Physique (M.G.P.).	OLIVIER		Anthropologie.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)	DURAND-DELGA ...		Géologie.	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)	BLANC-LAPIERRE...		Phys. E.N.S. (Orsay).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	HELLER		Physiologie végétale.			
			TORTRAT		Calcul des probabilités.			
			CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).			
			MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).			

Secrétaire Général R. POULLAIN

Ce travail a été fait au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

En rappelant le souvenir de M. le Doyen J. Cabannes qui avait bien voulu m'y accueillir, j'exprime ma respectueuse reconnaissance à M. le Professeur R. Lucas, son actuel directeur.

J'adresse mes sincères remerciements à M. le Professeur J.-P. Mathieu qui m'a guidée et conseillée au cours de ces recherches et dont la bienveillance m'a facilité leur poursuite malgré des circonstances difficiles.

J'exprime ma gratitude à M. J. Lecomte, Directeur de Recherches au C. N. R. S., qui m'a permis d'utiliser souvent l'un de ses spectrographes et s'est toujours intéressé à mon travail.

Je remercie beaucoup Mme Devaux-Morin, dont les avis m'ont été précieux pour la taille des lames minces qui constituait l'une des principales difficultés expérimentales.

Enfin, je remercie tous les collègues, anciens et nouveaux, qui ont facilité ma tâche par leur collaboration ou leurs conseils et parmi lesquels je peux citer Mlle Penot, Mme Marchand, Mlle Le Postollec et M. Poulet.

LABORATOIRE DES RECHERCHES PHYSIQUES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

(Professeur R. LUCAS)

1, rue Victor-Cousin, Paris 5^e

ÉTUDE DES SPECTRES DE VIBRATION DE MONOCRISTAUX CONTENANT DES GROUPES OH

Par

ÉLISABETH DROUARD

INTRODUCTION

La diffraction des rayons X permet de déterminer de façon précise la structure des cristaux en ce qui concerne la plupart des atomes ; pour l'hydrogène, cependant, les résultats sont beaucoup moins nets, aussi, il est utile de faire appel à d'autres méthodes.

Dans le présent travail, les méthodes utilisées ont été l'absorption infrarouge et la diffusion Raman, et nous les avons appliquées à l'étude de l'hydrogène lié à l'oxygène. Ces oxhydriles correspondaient d'ailleurs à des fonctions chimiques diverses :

Oxhydriles basiques	{	LiOH, H ₂ O
		Sr(OH) ₂ , 8 H ₂ O
		Ba(OH) ₂ , 8 H ₂ O
Oxhydriles acides	{	acide tartrique C ₄ O ₆ H ₆
		acide oxalique dihydraté C ₂ O ₄ H ₂ ,
		2 H ₂ O

Oxhydriles alcooliques { acide tartrique C₄O₆H₆
saccharose C₁₂H₂₂O₁₁
isodulcité monohydratée C₆H₁₂O₅,
H₂O

Oxhydriles aqueux { SO₄Li₂, H₂O
et les cristaux hydratés ci-dessus.

Tous les cristaux précédents sont monocliniques sauf l'hydroxyde de strontium qui est quadratique.

Nous allons d'abord rappeler les principes des méthodes employées.

Nous décrirons ensuite les procédés expérimentaux.

Nous donnerons enfin les résultats obtenus et les conclusions auxquelles ils nous conduisent.

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES D'ÉTUDE

Un cristal, au point de vue mécanique, peut être assimilé à un ensemble de points matériels liés entre eux par des forces et disposés avec une périodicité à trois dimensions. Cette périodicité permet de considé-

rer seulement une maille élémentaire du cristal, et, si cette maille contient n atomes, le nombre de vibrations principales du cristal est égal à $3n - 3$.

Lorsqu'on envoie de la lumière sur un cristal, si la

fréquence de l'onde lumineuse est égale à l'une des fréquences principales du cristal, l'énergie lumineuse est transformée en énergie mécanique et la vibration du cristal s'intensifie ; cela se traduit à l'extérieur par l'absorption de la lumière incidente ; les fréquences principales d'un cristal correspondent généralement aux fréquences du rayonnement infrarouge. Si la fréquence de l'onde incidente est beaucoup plus grande, les atomes sont trop inertes pour se mettre à vibrer et la plus grande partie de la lumière traverse le cristal ; une fraction de l'énergie est cependant soustraite à cause de la polarisabilité électronique des atomes, et l'énergie est dissipée sous forme de lumière diffusée dans toutes les directions. Mais cette polarisabilité varie au rythme des vibrations du cristal, aussi la lumière diffusée n'est pas monochromatique : à la diffusion Rayleigh qui se fait sans changement de longueur d'onde, se superpose la diffusion Raman, qui donne un spectre tel que les différences de fréquences entre la lumière excitatrice et la lumière diffusée soient égales aux fréquences principales du cristal.

Les conditions dans lesquelles ces deux sortes de phénomènes sont observables dépendent de la symétrie du cristal et forment ce qu'on appelle les règles de sélection.

Pour l'infrarouge, il y a absorption lorsque la vibration du cristal correspond à l'apparition d'un moment électrique dipolaire (ou à la modification d'un moment permanent) et que la direction de polarisation de la lumière incidente n'est pas perpendiculaire à la direction de ce moment dérivé.

Pour la diffusion, il y a effet Raman lorsque la vibration du cristal correspond à une modification de forme ou d'orientation de l'ellipsoïde de polarisabilité ; de plus, comme certains coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé peuvent être nuls, il faut que les coefficients correspondant aux conditions expérimentales ne soient pas nuls.

Dans le présent travail, nous avons étudié principalement les vibrations d'allongement OH.

Pour un oxhydrile isolé, cette vibration possède un moment dipolaire dirigé suivant la liaison et elle est active en infrarouge, sauf si la lumière incidente est polarisée perpendiculairement à la direction OH.

Lorsque plusieurs oxhydriles sont couplés dans la maille, les moments dipolaires se composent géométriquement, à la condition de tenir compte des différences de phase entre les mouvements des divers oxhydriles.

En diffusion, on peut associer à chaque liaison OH un tenseur de polarisabilité dérivé qui prend la forme simple :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

si l'on choisit pour axe des x la direction de la liaison. Ce tenseur peut être rapporté aux axes OX, OY, OZ de

l'ellipsoïde des indices du cristal en faisant intervenir les cosinus directeurs de la liaison OH. Si α , β , γ sont ces cosinus directeurs, les coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé seront :

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= b + \alpha^2(a - b) & \epsilon_{xy} &= \alpha\beta(a - b) \\ \epsilon_{yy} &= b + \beta^2(a - b) & \epsilon_{yz} &= \beta\gamma(a - b) \\ \epsilon_{zz} &= b + \gamma^2(a - b) & \epsilon_{zx} &= \gamma\alpha(a - b) \end{aligned}$$

les valeurs numériques de a et b peuvent être calculées à partir des données obtenues pour un corps pour lequel α , β , γ sont connus et dont l'étude a donné de bons résultats.

Lorsque plusieurs oxhydriles sont couplés dans la maille, leurs tenseurs, rapportés aux mêmes axes, se combinent terme à terme en tenant compte de la phase.

Les considérations ci-dessus permettent d'établir la marche à suivre pour l'étude d'un cristal :

1° **En absorption**, il faut tailler dans le cristal un certain nombre de lames minces permettant de passer en revue toutes les orientations intéressantes et tracer leurs courbes d'absorption. Les fréquences et les largeurs des bandes permettent de faire des hypothèses sur leur attribution. Les comparaisons entre les intensités de la même bande sur les différentes courbes et la comparaison entre les intensités de bandes de types différents mais de fréquences voisines (dont la séparation vient du couplage, mais qui sont dues aux mêmes groupements atomiques) permettent de faire des hypothèses et, quelquefois, de déterminer avec précision l'orientation des liaisons.

Pour la taille des lames, plusieurs cas peuvent se produire :

Si le cristal est triclinique, les maximums et minimums d'absorption peuvent être dans une direction quelconque et il faudrait tailler une grande quantité de lames pour explorer tout l'espace dans des directions aussi rapprochées que possible les unes des autres. Nous n'avons pas étudié de cristal triclinique.

Si le cristal est monoclinique, les bandes d'absorption peuvent correspondre à des mouvements symétriques ou anti-symétriques par rapport à l'axe binaire. Les premières sont polarisées parallèlement à l'axe binaire ; les secondes sont polarisées dans une direction perpendiculaire et leurs maximums peuvent avoir une orientation quelconque dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire. Une lame quelconque, parallèle à l'axe binaire, donne, en lumière polarisée, les bandes correspondant aux mouvements symétriques. Si la biréfringence était négligeable, une lame perpendiculaire à l'axe binaire qu'on ferait tourner dans son plan, pourrait donner, en lumière polarisée, les courbes d'absorption dans les différentes directions du plan ; mais, comme on ignore généralement la biréfringence de la lame dans l'infrarouge, cette méthode pourrait conduire à des

erreurs, la lumière incidente ne restant polarisée rectilignement que si la direction de polarisation est celle d'une ligne neutre de la lame. Aussi, nous avons préféré tailler trois ou quatre lames parallèles à l'axe binaire, qu'on inclinait plus ou moins sur le rayon incident en maintenant l'axe binaire vertical; on obtenait ainsi, en lumière polarisée horizontalement, la courbe d'absorption dans la direction de la ligne neutre horizontale de la lame, et dans les directions, voisines, des lignes neutres apparentes de la lame inclinée. La plupart des cristaux que nous avons étudiés étaient monocliniques.

Si le cristal a une symétrie supérieure, les maximums et minimums des bandes sont nécessairement suivant les axes principaux du cristal. Il suffit donc de tailler : pour un cristal biaxe, deux lames perpendiculaires chacune à un axe principal pour avoir les trois spectres d'absorption principaux; pour un cristal uniaxe, une seule lame parallèle à l'axe optique pour avoir les deux spectres d'absorption principaux. Ce cas est celui de l'hydroxyde de strontium octohydraté, quadratique.

2° **En diffusion**, il faut tailler un parallélépipède dont les arêtes soient parallèles aux axes OXYZ de l'ellipsoïde des indices. Si Ox est la direction d'éclairement, Oy la direction d'observation et Oz la direction complétant le trièdre trirectangle (fig. 1); si E_y et E_z sont les composantes de l'amplitude de la lumière incidente, M_x et M_z celles de la lumière diffusée, on a alors à un facteur près :

$$\left. \begin{aligned} M_z &= \epsilon_{zz} E_z + \epsilon_{yz} E_y \\ M_x &= \epsilon_{zx} E_z + \epsilon_{yx} E_y \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Les intensités lumineuses recueillies sur la plaque photographique sont donc proportionnelles à :

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{zz}^2 + \epsilon_{yz}^2 & \text{ pour } M_z \\ \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{yx}^2 & \text{ pour } M_x. \end{aligned} \right.$$

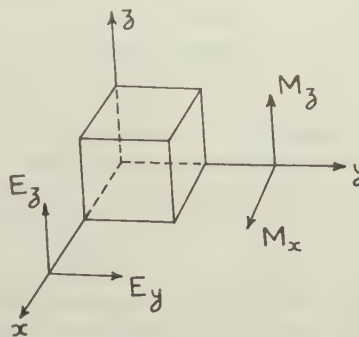


FIG. 1.

Quand on met le cristal dans toutes les orientations possibles, les ϵ_{ij} ($i, j = x, y, z$) des formules (1) sont remplacés successivement par les différents ϵ_{IJ} ($I, J = X, Y, Z$) du tenseur de polarisabilité dérivé lié au cristal.

Suivant la symétrie du cristal et le type des raies, certains coefficients ϵ_{IJ} sont nuls ou égaux entre eux. La comparaison entre ces règles de sélection et les spectres obtenus permet de classer les raies par types de symétrie.

On peut ensuite faire des hypothèses sur l'attribution des raies et sur la structure du cristal et en déduire théoriquement l'ordre de grandeur des coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé lié à une raie. La comparaison entre ces coefficients calculés et les résultats expérimentaux permet de voir si l'expérience vérifie ou non l'hypothèse faite.

Nous n'avons fait ici l'étude de la diffusion Raman que pour les trois hydroxydes et pour l'isodulcite, les autres cristaux ayant déjà été étudiés par cette méthode.

CHAPITRE II

PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX

1° Fabrication des cristaux

Nous avons utilisé des cristaux de diverses origines. L'acide tartrique et l'isodulcite existaient au laboratoire.

Le saccharose était du sucre candi du commerce.

L'acide oxalique et le sulfate de lithium ont été préparés à Nancy par refroidissement lent de solutions saturées à chaud.

Nous avons obtenu les cristaux des trois hydroxydes par concentration à température constante (18°) de solutions saturées. La solution était placée sous une cloche ainsi qu'un récipient contenant de la soude comme desséchant. La soude avait l'avantage d'absorber également le gaz carbonique, empêchant ainsi une trop grande carbonatation des solutions basiques.

2° Préparation des lames et des parallélépipèdes

Le premier travail consiste à repérer les directions des axes principaux du cristal. Lorsque le cristal est bien connu au point de vue morphologique et qu'il a de belles faces naturelles, une simple comparaison avec sa description, étayée s'il le faut de quelques mesures d'angles au goniomètre d'application, suffit pour repérer les axes.

Lorsque le cristal n'est pas bien connu, comme c'était le cas pour la lithine monohydratée, le problème est un peu moins simple ; il a fallu d'abord faire faire quelques clichés de rayons X et terminer l'orientation en observant le cristal en lumière polarisée.

a) **Taille des lames.** — On commence par tailler une facette dans la direction désirée en se repérant sur les autres faces du morceau de cristal. On use le cristal au tour à pédales, soit avec de l'émeri et de l'huile sur un disque de verre dépoli, soit avec de l'eau et de l'alumine fine sur un tissu tendu sur l'outil du tour. Lorsque le morceau à enlever est gros, on peut scier le cristal pour aller plus vite. Le sciage se fait avec un fil de nylon animé mécaniquement d'un mouvement de va-et-vient et humecté par des éponges mouillées.

Après avoir usé dans la direction voulue, on taille la lame en sciant parallèlement à cette face et on colle sur une lame de sel ; il ne reste plus qu'à amincir la lame jusqu'à une épaisseur convenable, opération simple, mais très longue parce que très délicate lorsqu'on parvient aux épaisseurs très faibles nécessaires pour les mesures.

Suivant le cristal travaillé, il peut être nécessaire de faire de petites variantes ou de prendre des précautions spéciales.

L'acide oxalique se déshydratant quand on chauffe, on n'a pas pu employer la paraffine pour le coller (point de fusion : 54°) ; on l'a remplacée par l'ester-wax qui s'utilise de la même manière, a les mêmes bandes d'absorption dues aux CH dans la région qui nous intéresse, mais a un point de fusion plus bas : 38°. Par la suite, nous avons généralement utilisé aussi l'ester-wax pour les autres cristaux.

Les hydroxydes se carbonatent très vite à l'air, aussi, il est nécessaire, entre deux séances de travail, de les recouvrir d'huile de vaseline ou d'une couche d'ester-wax.

Le saccharose se clive très facilement quand il est en gros morceaux et il faut veiller à ne pas le poser brusquement pour l'user sur une surface mouillée que l'évaporation a refroidie. Lorsqu'il est en lame mince, il se travaille très bien, mais il faut l'user à l'alcool et non à l'eau pour éviter la formation de sirop.

Lorsqu'on a une lame dont la surface est de l'ordre du centimètre carré, elle se travaille généralement assez bien jusqu'à ce que son épaisseur soit de l'ordre

du centième de millimètre ; à ce moment, elle commence à s'effriter sur les bords et à diminuer de surface à mesure qu'on l'amincit. Mais l'absorption des oxhydriles est si forte qu'il faut essayer de pousser l'amincissement plus loin pour avoir de meilleures courbes. Suivant la grandeur de la lame au départ et suivant la nature du cristal, on a pu obtenir des lames plus ou moins minces aux environs du centième de millimètre ou au-dessous.

L'épaisseur peut être mesurée avec un palmer qui donne le micron en mesurant la lame avant collage et après collage pour avoir l'épaisseur du support de sel et de la colle ; mais cette méthode n'est pas très sûre, car la lame peut s'enfoncer dans la colle au cours du travail et elle est dangereuse, car on risque de briser la lame dans le palmer.

Lorsque la biréfringence de la lame est connue, ou peut être calculée, l'observation des teintes entre nicols ou polaroïdes croisés permet de calculer l'épaisseur de la lame. La méthode est précise si la biréfringence est suffisamment grande. Un quartz compensateur gradué superposé à la lame permet de mesurer des épaisseurs de l'ordre de quelques centièmes de l'épaisseur correspondant à la première teinte sensible.

b) **Taille des parallélépipèdes.** — Les méthodes de taille sont semblables à celles qu'on emploie pour les lames. Pour vérifier l'orientation des parallélépipèdes, on observe le cristal entre nicols ou polaroïdes croisés : en lumière parallèle, les extinctions doivent être parallèles aux arêtes du parallélépipède ; en lumière convergente, les cercles, lemniscates ou hyperboles doivent être centrés.

Pour les lames qui doivent être minces, il faut surtout veiller à ce que les faces soient bien planes, les imperfections de poli étant peu importantes en infrarouge. Pour les parallélépipèdes, au contraire, la planéité peut être moins rigoureuse, mais le poli doit être excellent pour éviter la production de lumière diffusée parasite, puisqu'on éclaire avec les raies bleue et violette du mercure.

3° Appareils utilisés

Les mesures d'absorption infrarouge ont été faites avec des spectrographes Perkin-Elmer à simple faisceau et à double ou quadruple passage, équipés d'un prisme de fluorure de lithium.

La lame était placée devant la fente du spectrographe, fixée avec de la cire molle sur un support dont le centre était un disque percé au milieu, gradué en degrés et pouvant tourner dans son plan. Tout l'ensemble pouvait par ailleurs tourner autour d'un axe vertical situé dans le plan du support et s'incliner ainsi jusqu'à 33° à droite ou à gauche du plan perpendiculaire au rayonnement incident. Le polariseur placé entre la source et la

lame était constitué par un empilement de six lames de chlorure d'argent, inclinées sur le faisceau incident et transmettant de la lumière polarisée dans le plan d'incidence.

Pour l'étude de l'effet Raman, on a utilisé plusieurs spectrographes à deux prismes ; l'un, ouvert à $f/5$ avait une dispersion de 20 Å/mm dans le bleu, et l'autre, ouvert à $f/2$, avait une dispersion de 30 Å/mm. La source lumineuse était constituée par des arcs à mercure, dont on utilisait comme raies excitatrices, celles de longueurs d'onde 4 046 Å et 4 358 Å. La lumière diffusée était projetée sur la fente du spectrographe après avoir été décomposée en deux faisceaux polarisés

à angle droit par un prisme de Wollaston. Entre les deux spectres ainsi obtenus, on intercalait le spectre d'arc du fer, ce qui, après repérage au comparateur, permettait, par interpolation, la mesure du nombre d'ondes des raies. Des filtres formés par des solutions d'iode dans le tétrachlorure de carbone (pour diminuer la diffusion parasite) ou de nitrobenzène dans l'alcool (pour éliminer la raie 4 046 Å) pouvaient être placés entre l'arc et le cristal.

Le cristal taillé était immergé dans une cuve pleine d'huile de vaseline ; des diaphragmes de papier noir laissant à découvert les faces du parallélépipède évitaient la lumière parasite.

CHAPITRE III

HYDROXYDE DE LITHIUM MONOHYDRATÉ : LiOH, H₂O

Les cristaux de LiOH, H₂O sont sommairement décrits dans le livre de Groth (14) d'après les études de von Lang.

La structure a été étudiée aux rayons X par Pepinsky (27) et affinée par Rabaud et Gay (29). Le cristal est monoclinique avec quatre molécules par maille ; il appartient au groupe spatial C_{2h}^3 ou $C 2/m$. Les dimensions de la maille sont $a = 7,37$ Å, $b = 8,26$ Å, $c = 3,19$ Å, $\beta = 110^\circ 18'$.

A partir des paramètres x, y, z des atomes par rapport aux axes de la maille, donnés par les auteurs, nous avons calculé les coordonnées X', Y', Z' , dans un système d'axes rectangulaires en utilisant les formules :

$$X' = xa + zc \cos \beta$$

$$Y' = yb$$

$$Z' = zc \sin \beta.$$

Ces coordonnées sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

Atomes	X'	Y'	Z'
Li	— 0,553	2,87	1,496
	— 0,553	5,39	1,496
	3,132	7,00	1,496
	3,132	1,26	1,496
	1,663	0	1,182
O _{OH}	4,60	0	1,810
	5,343	4,13	1,182
	0,92	4,13	1,810
	0	1,69	0
O _{H₂O}	0	6,57	0
	3,685	5,82	0
	3,685	2,44	0

Les accumulations de densité, légèrement supérieures aux erreurs d'expérience, sont interprétées par Rabaud et Gay comme permettant de faire des hypothèses sur la localisation de l'hydrogène. Pour l'oxyhydrile alcalin, la distance O — H serait de 1 Å et la liaison parallèle à l'axe $\vec{c}$. Pour l'eau, les atomes d'hydrogène seraient au voisinage des directions O — O et situés à 1,2 Å de l'atome d'oxygène de l'eau.

Le spectre d'absorption infrarouge de minces couches non orientées de LiOH, H₂O a été enregistré par Jones (17) qui trouve une raie étroite à $3\,574 \pm 1$ cm⁻¹.

Le spectre de diffusion Raman a été fait par Krishnamurti (19), postérieurement à notre étude, sur de petits cristaux non orientés ; il a trouvé les raies suivantes (en cm⁻¹) : 143 (F) ; 213 (m) ; 243 (m) ; 260 (f) ; 280 (f) ; 3 563 (tF).

Résultats de notre étude

1^o Préparation. — Nous avons d'abord préparé les cristaux comme il a été dit précédemment ; de nombreux essais ont été nécessaires car on obtient le plus souvent des aiguilles ou des cristaux à macles multiples ; une fois, cependant, on a obtenu des cristaux présentant des parties limpides de quelques centimètres cubes de volume et maclés une seule fois tous de la même manière.

2^o Etude morphologique (6). — Les données étant insuffisantes, pour reconnaître la position des axes, le laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne a effectué pour nous trois clichés de Laue en retour, qui ont permis de déterminer les directions des trois axes de la maille.

Nous avons mesuré les angles au goniomètre de Babinet, sur plusieurs cristaux, entre les faces d'un même monocristal et entre les faces des deux parties du cristal maclé. Nous avons pu ainsi trouver les notations des faces et celle du plan de macle.

Le cristal maclé a l'aspect indiqué sur la figure 2. Le plan de macle est un plan $24\bar{1}$ ou $\bar{2}41$, ces deux plans étant presque orthogonaux.

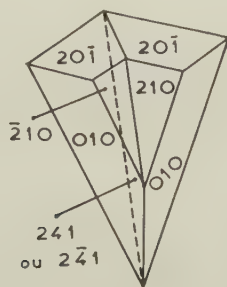


FIG. 2.

Le schéma structural de la macle s'établit facilement. Les atomes de lithium sont entourés de tétraèdres d'atomes d'oxygène. Sur un plan perpendiculaire aux plans de macle, ces tétraèdres se projettent en première approximation comme des carrés. Les plans de macle se projettent suivant les diagonales de ces carrés (fig. 3 a) ; on a deux familles de carrés, les couches de tétraèdres parallèles au plan des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ se projettent alternativement sur l'une et l'autre famille. La figure 3 b représente la projection de deux cristaux maclés ; les tétraèdres coupés par le plan de macle sont communs aux deux cristaux.

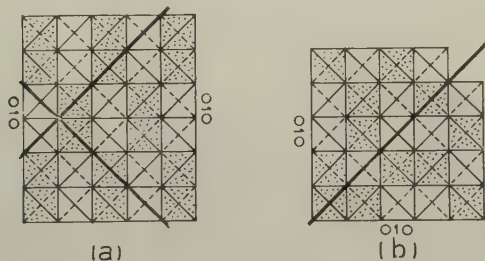


FIG. 3.

En réalité, les tétraèdres ne se projettent pas exactement comme des carrés, et les atomes en bordure des deux parties de la macle ne sont pas exactement dans le plan de macle, la distance à ce plan étant inférieure à 0,25 Å.

3° Biréfringence du cristal. — L'observation du cristal en lumière convergente a montré que l'un des axes de l'ellipsoïde des indices est sensiblement normal à la face $(20\bar{1})$ et que le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'axe binaire.

Les indices ont été mesurés avec l'appareil de Pulfrich pour la lumière jaune du sodium, sur un parallélépipède taillé, pour l'étude de la diffusion, suivant les axes de l'ellipsoïde des indices.

Nous avons trouvé :

$$\begin{aligned} n_1 &= 1,526 \pm 0,001 \\ n_2 &= 1,4925 \pm 0,0015 \\ n_3 &= 1,453 \pm 0,002. \end{aligned}$$

4° Dénombrement des oscillations principales.

— Dans le groupe C_{2h}^3 on a quatre types de raies : A_g , A_u , B_g et B_u , en employant la notation de Herzberg (15). L'emploi des tableaux de caractères et de la théorie des groupes permet de calculer le nombre d'oscillations de chaque type.

Si l'on admet que la symétrie C_{2h}^3 est valable même pour les atomes d'hydrogène, il faut que les H de OH soient dans le plan de symétrie et que les H de H_2O soient symétriques par rapport à l'axe binaire.

On a alors dans chaque maille :

- 8 atomes (Li et O de H_2O) sur des axes binaires.
- 8 atomes (O et H de OH) dans le plan de symétrie.
- 8 atomes (les H de H_2O) en position générale.

Pour calculer le nombre de vibrations principales, il faut tenir compte du fait que la maille cristallographique employée ici a un volume double de la maille élémentaire de réseau ; il faut donc diviser les nombres par deux et on trouve :

$$9 A_g \quad 7 A_u \quad 9 B_g \quad 11 B_u$$

dont il faut retrancher une translation A_u et deux translations B_u .

On doit donc observer :

$$\begin{aligned} \text{en infrarouge :} & \quad 6 A_u + 9 B_u, \\ \text{en Raman :} & \quad 9 A_g + 9 B_g, \end{aligned}$$

en particulier, les vibrations d'allongement OH doivent fournir :

	Infrarouge	Raman
OH	1 B_u	1 A_g
eau $\begin{bmatrix} \nu_1 \\ \nu_3 \end{bmatrix}$	1 A_u 1 B_u	1 A_g 1 B_g

5° Absorption infrarouge (8). — Nous avons étudié la région autour de 3 000 cm^{-1} .

Nous avons taillé quatre lames L_1 , L_2 , L_3 , L_4 parallèles à l'axe binaire $\vec{b}$ et orientées dans le cristal suivant les directions indiquées sur la figure 4.

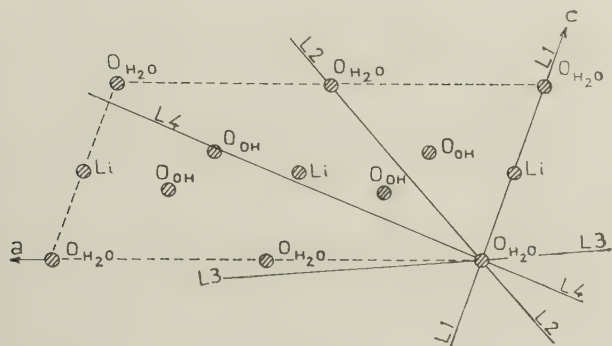


FIG. 4.

Le spectre d'absorption présente vers $3\,570\text{ cm}^{-1}$ une bande fine, très sensible aux variations d'orientations et intense dans certaines directions, qu'on peut attribuer à la vibration OH; elle disparaît d'ailleurs lorsque la lame est carbonatée. Cette bande n'apparaît pas lorsque le rayonnement est polarisé parallèlement à l'axe $\vec{b}$. Lorsqu'il est polarisé perpendiculairement à $\vec{b}$, elle reste intense pour la lame L_1 , varie lorsqu'on incline les lames L_2 et L_3 , n'apparaît pas lorsque la lame L_4 est perpendiculaire au rayonnement, mais apparaît de façon symétrique lorsqu'on l'incline de part et d'autre de cette position. Tout cela confirme que la liaison est parallèle à l'axe $\vec{c}$ (à la précision des expériences près).

Vers $3\,000\text{ cm}^{-1}$, on observe des bandes qu'on peut attribuer à l'eau. Leur interprétation est un peu moins facile, parce qu'elles sont beaucoup plus larges que la bande OH et aussi parce qu'elles se trouvent au voisinage des bandes d'absorption de l'ester-wax, avec lequel les lames sont collées sur leur support de chlorure de sodium.

Lorsque le rayonnement est polarisé parallèlement à l'axe binaire, on observe une bande dont le maximum d'absorption se situe vers $2\,850\text{ cm}^{-1}$. Lorsque le rayonnement est polarisé perpendiculairement à l'axe binaire, le maximum d'absorption se situe vers $3\,100\text{--}3\,200\text{ cm}^{-1}$. D'après l'ordre des fréquences, la première bande peut être attribuée à la vibration symétrique de l'eau et la seconde à la vibration antisymétrique; cela s'accorde avec l'hypothèse selon laquelle l'axe binaire de la molécule d'eau coïncide avec l'axe binaire du cristal.

La bande antisymétrique apparaît très intense pour les lames L_2 et L_4 . Pour la lame L_1 , on observe un minimum d'intensité presque nul en l'inclinant de 15° du côté de la lame L_3 . Cet angle doit être diminué un peu pour tenir compte de la réfraction, mais il est difficile de préciser la correction à faire, car les indices peuvent varier assez notablement au voisinage de la bande d'absorption. La projection de la molécule d'eau sur le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ ferait donc un angle inférieur à 15° avec la

perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. Cette orientation se montre assez voisine de celle qui correspond à l'hypothèse selon laquelle les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont attirés par les O_{OH} les plus proches ($d = 2,65\text{ Å}$).

En outre, vers $2\,525\text{ cm}^{-1}$, on observe une bande faible dont l'interprétation sera discutée plus loin.

6° Diffusion Raman (7). — On a taillé un parallélépipède bien limpide, de dimensions $6\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, dont les arêtes sont parallèles aux axes de l'ellipsoïde des indices; on affectera de l'indice R, en cas d'ambiguïté, les axes utilisés en Raman, afin de ne pas les confondre avec les axes cristallographiques, ni avec les axes rectangulaires par rapport auxquels on a calculé les coordonnées des atomes. La figure 5 indique les positions relatives des divers systèmes d'axes.

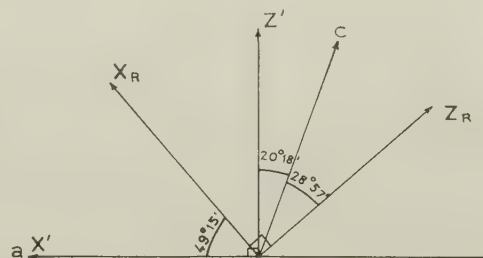


FIG. 5.

Les règles de sélection montrent que pour les vibrations A_g , on a $\epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = 0$ et pour les vibrations B_g , $\epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = 0$.

L'étude des spectres de diffusion dans les différents cas a permis d'observer les raies indiquées sur le tableau II.

Les indices X, Y, Z se rapportent aux axes $OX_R Y_R Z_R$. La raie $3\,563\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à la vibration d'allongement OH de l'oxyhydrile alcalin.

En supposant, comme on l'a déjà dit, que l'hydrogène est dans le plan de symétrie du cristal, on peut chercher pour quelles orientations de la liaison l'ordre des coefficients sera celui qu'on a observé.

Le tenseur relatif à OH étant $\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$, si α est l'angle

compté dans le sens direct, de la liaison OH avec l'axe des X_R , on calcule les valeurs de α pour lesquelles $\epsilon_{zz}^2 > \epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{xx}^2$ et ϵ_{yy}^2 , on a :

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= a \cos^2 \alpha + b \sin^2 \alpha \\ \epsilon_{yy} &= b \\ \epsilon_{zz} &= a \sin^2 \alpha + b \cos^2 \alpha \\ \epsilon_{zx} &= (a - b) \sin \alpha \cos \alpha \end{aligned}$$

TABLEAU II

Nombre d'ondes (en cm^{-1})	Type	Intensité	Coefficients
86,4	B_g	faible	ϵ_{xy}^2 et ϵ_{yz}^2 voisins
118	B_g	faible	$\epsilon_{yz}^2 > \epsilon_{xy}^2$
143	A_g	moyenne	$\epsilon_{xx}^2 > \epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{yy}^2$ et ϵ_{zz}^2
210	A_g	moyenne faible	$\epsilon_{yy}^2 > \epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{xx}^2$; $\epsilon_{zz}^2 \neq 0$
245,5	B_g	moyenne	$\epsilon_{xy}^2 > \epsilon_{yz}^2$
333 ?	—	très faible	vue une seule fois
365	B_g	faible	$\epsilon_{yz}^2 > \epsilon_{xy}^2$
396	B_g	moyenne	$\epsilon_{xy}^2 > \epsilon_{yz}^2$
518	A_g	moyenne	$\epsilon_{xx}^2, \epsilon_{yy}^2$ et $\epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{zz}^2 \neq 0$
797 ?	$A_g ?$	très faible	vue une fois
840	B_g	moyenne	$\epsilon_{xy}^2 > \epsilon_{yz}^2$
2 678	A_g	moyenne	ϵ_{zz}^2 seul grand
vers 2 900	B_g	bandes larges	$\epsilon_{xy}^2 > \epsilon_{yz}^2 \neq 0$
	A_g		$\epsilon_{xx}^2 > \epsilon_{yy}^2 > \epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{zz}^2$
3 563	A_g	très forte	$\epsilon_{zz}^2 > \epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{xx}^2$ et ϵ_{yy}^2

en prenant $ab > 0$ ($a = \pm 0,43$ et $b = \pm 0,095$) les courbes représentatives des variations des ϵ montrent qu'on n'a pas de solutions.

En prenant $ab < 0$ ($a = \pm 0,62$ et $b = \mp 0,095$) on trouve comme condition :

$$\begin{array}{ll} 51^{\circ}52' < \alpha < 68^{\circ}37' & 68^{\circ}37' < \alpha < 82^{\circ}18' \\ 97^{\circ}42' < \alpha < 111^{\circ}23' & 111^{\circ}23' < \alpha < 128^{\circ}08' \end{array}$$

ces intervalles contiennent la direction de l'axe $\vec{c}$ pour laquelle $\alpha = 118^{\circ}57' + \pi$ et excluent l'hypothèse selon laquelle l'atome d'hydrogène serait attiré par l' O_{OH} le plus proche suivant l'arête du tétraèdre d'atomes d'oxygène entourant l'atome de Li.

Les bandes larges vers 2900 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'eau. En supposant que les atomes d'hydrogène sont attirés par les atomes d'oxygène les plus proches, nous allons calculer les coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé lié à la molécule d'eau afin de voir s'ils se classent dans un ordre correspondant à ce qu'on a observé sur les clichés.

Il faut d'abord calculer l'angle $\widehat{HOH}$; on le trouve égal à $100^{\circ}44'$.

Par rapport à un système d'axes $Ouvw$ (Ou suivant la bissectrice intérieure, Ov suivant la bissectrice extérieure, Ow complétant le trièdre trirectangle) lié à la molécule d'eau, les coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé sont donc :

si $ab > 0$:

$$|\epsilon_{uu}| = 0,46 \quad |\epsilon_{vv}| = 0,59 \quad |\epsilon_{ww}| = 0,19 \quad |\epsilon_{uv}| = 0,33,$$

si $ab < 0$:

$$|\epsilon_{uu}| = 0,39 \quad |\epsilon_{vv}| = 0,66 \quad |\epsilon_{ww}| = 0,19 \quad |\epsilon_{uv}| = 0,70.$$

L'axe Ou est parallèle à l'axe des Y du cristal. On trouve que l'axe Ov fait un angle de $13^{\circ}51'$ avec l'axe des X_R .

Par rapport aux axes $OX_R Y_R Z_R$, les coefficients du tenseur sont donc pour la bande symétrique :

si $ab > 0$:

$$|\epsilon_{xx}| = 0,57 \quad |\epsilon_{yy}| = 0,46 \quad |\epsilon_{zz}| = 0,21 \quad |\epsilon_{zx}| = 0,09,$$

si $ab < 0$:

$$|\epsilon_{xx}| = 0,61 \quad |\epsilon_{yy}| = 0,39 \quad |\epsilon_{zz}| = 0,14 \quad |\epsilon_{zx}| = 0,19,$$

on constate que c'est dans le second cas qu'on a, en accord avec l'expérience :

$$|\epsilon_{xx}| > |\epsilon_{yy}| > |\epsilon_{zx}| > |\epsilon_{zz}|.$$

Pour la bande antisymétrique, on a, quel que soit le signe de ab :

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{uv} \cos^2 13^{\circ}51' \quad \text{et} \quad \epsilon_{yz} = \epsilon_{uv} \sin^2 13^{\circ}51',$$

donc on a dans les deux cas :

$$|\epsilon_{xy}| > |\epsilon_{yz}|.$$

Parmi les raies de basse fréquence, trois raies d'intensité moyenne sont trouvées à la fois par Krishnamurti et par nous : 143 cm^{-1} , 210 ou 213 cm^{-1} et $245,5$ ou 243 cm^{-1} . Le nombre total de raies observées est de 17 au lieu de 18, la raie manquante serait la raie correspondant à la vibration de déformation de l'eau, car on n'a pas trouvé de raie vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$, mais on ne peut pas affirmer avoir trouvé toutes les autres raies : 1° parce que les raies 333 et 797 cm^{-1} , vues une seule fois sur des clichés, sont un peu douteuses, 2° parce que la raie $2\,678\text{ cm}^{-1}$ pose un problème que nous allons maintenant envisager et ne fait donc pas partie des 18 raies prévues par la théorie.

Nous avons vu qu'on pouvait attendre seulement 3 vibrations d'allongement OH donnant des raies en Raman, or la raie $2\,678\text{ cm}^{-1}$ constitue une quatrième raie dans la région du spectre où l'on ne peut pas attendre d'autres sortes de vibrations (pour le cristal considéré) que des vibrations d'allongement OH. Il en est de même pour la bande infrarouge $2\,525\text{ cm}^{-1}$. On peut donc faire plusieurs hypothèses :

Les raies en question peuvent être considérées comme étant dues à des fréquences de combinaison, par exemple :

$$2\,678 \neq 2\,900 - 210 \quad \text{et} \quad 2\,525 \neq 2\,900 - 365.$$

Si cette explication est acceptable pour la bande infrarouge, beaucoup plus faible que les bandes de l'eau, elle est difficile à soutenir pour la raie Raman, nette et très polarisée, alors que les bandes de l'eau sont très larges et peu nettes ; de plus, il serait étonnant qu'on observe si bien la combinaison soustractive alors que la combinaison additive (qui ne serait pas très éloignée sur la plaque) n'est pas visible.

Le comportement de la raie la fait ressembler davantage à une raie de OH qu'à une raie de l'eau ; on pourrait faire l'hypothèse suivante : une petite fraction des hydroxyles OH n'aurait pas la même orientation que les autres par suite de l'existence d'une maille multiple ou d'irrégularités au cours de la croissance du cristal et au lieu d'être parallèles à l'axe $\vec{c}$ du cristal, seraient parallèles à l'axe des Z_R ; cela revient à supposer que l'hydrogène est attiré par deux atomes d'oxygène appartenant à des molécules d'eau suivant les arêtes de deux tétraèdres et se dirige vers la position médiane entre ces deux atomes d'oxygène. Mais on devrait observer une bande infrarouge correspondant à cette vibration et ce ne peut pas être la bande $2\,525\text{ cm}^{-1}$, car, outre que la différence des fréquences est un peu grande, la polarisation de cette bande ne s'accorde pas avec cette attribution.

Le problème posé n'est donc pas résolu.

CHAPITRE IV

HYDROXYDES DE STRONTIUM ET DE BARYUM OCTOHYDRATÉS



Nous avons réuni dans le même chapitre les hydroxydes de Sr et de Ba, car, bien qu'ils appartiennent à des systèmes cristallins différents, il est probable que leurs structures sont très analogues.

1° Hydroxyde de strontium octohydraté

Ce cristal est quadratique. Il a d'abord été étudié aux rayons X par Natta (25) qui trouvait $a = 6,41\text{ Å}$, $c = 5,807\text{ Å}$ et une molécule par maille. L'étude a été refaite par Smith (30) qui trouve $a = 9,00\text{ Å}$, $c = 11,58\text{ Å}$ et 4 molécules par maille, cette maille étant deux fois plus haute que la maille de Natta et à 45° de celle-ci ; de légers décalages dans les cotes des atomes d'oxygène des hydroxyles sont responsables de cette différence. Le groupe spatial est $D_{4h}^8 - P4/ncc$.

Nous avons calculé les coordonnées des atomes d'après les données de Smith (tableau III).

Krishnamurti (19) a étudié le spectre Raman de la poudre et trouvé les fréquences suivantes (en cm^{-1}) : 106 (m) , 132 (F) , 155 (f) , 173 (m) , 199 (f) , 230 (tF) ,

297 (m) , 328 (f) , $3\,302\text{ (ml)}$, $3\,393\text{ (ml)}$, $3\,488\text{ (tF)}$, $3\,536\text{ (f)}$, $3\,593\text{ (f)}$.

Dénombrement des oscillations. — La maille contient 4 molécules donc $4 \times 29 = 116$ atomes, on a donc $3 \times 116 = 348$ mouvements principaux dont il faut retrancher les trois translations. Pour faire le dénombrement des oscillations par type de symétrie, il faut supposer que la présence des atomes d'hydrogène n'empêche pas le cristal d'avoir la classe D_{4h}^8 , donc que les H de OH sont sur les axes quaternaires comme les O_{OH} et que les H de l'eau sont en position générale comme les O_{H_2O} . Les atomes de Sr étant sur les axes quaternaires hélicoïdaux et sur les axes binaires perpendiculaires à l'axe quaternaire, on peut calculer le nombre de raies de chaque type :

$$\begin{aligned} n_{A_{1g}} &= n_{A_{1u}} = 22 & n_{B_{1g}} &= n_{B_{1u}} = 19 & n_{E_g} &= n_{E_u} = 46 \\ n_{A_{2g}} &= n_{A_{2u}} = 23 & n_{B_{2g}} &= n_{B_{2u}} = 18 \end{aligned}$$

les translations à retrancher sont de types A_{2u} et E_u .

TABLEAU III

	X	Y	Z		X	Y	Z		X	Y	Z
Sr	0	0	2,90	H ₂ O	0,86	1,97	1,44	H ₂ O	0,86	1,97	10,14
	0	0	8,69		8,14	7,03	1,44		8,14	7,03	10,14
	4,5	4,5	2,90		7,03	0,86	10,14		7,03	0,86	1,44
	4,5	4,5	8,69		1,97	8,14	10,14		1,97	8,14	1,44
					8,14	1,97	7,23		8,14	1,97	4,35
OH	0	4,5	1,11		0,86	7,03	7,23		0,86	7,03	4,35
	0	4,5	6,90		1,97	0,86	4,35		1,97	0,86	7,23
	4,5	0	10,47		7,03	8,14	4,35		7,03	8,14	7,23
	4,5	0	4,68		5,36	6,47	10,14		5,36	6,47	1,44
					3,64	2,53	10,14		3,64	2,53	1,44
OH	0	4,5	4,01		2,53	5,36	1,44		2,53	5,36	10,14
	0	4,5	9,80		6,47	3,64	1,44		6,47	3,64	10,14
	4,5	0	7,57		3,64	6,47	4,35		3,64	6,47	7,23
	4,5	0	1,78		5,36	2,53	4,35		5,36	2,53	7,23
					2,53	3,64	7,23		2,53	3,64	4,35
					6,47	5,36	7,23		6,47	5,36	4,35

En infrarouge, les bandes observables sont celles de types A_{2u} et E_u , en Raman, celles de types A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g . On devrait donc théoriquement observer 67 bandes infrarouges et 105 raies Raman.

Considérons en particulier le cas des vibrations d'allongement OH. On a deux familles d'oxhydriles basiques et deux familles de molécules d'eau, on devrait donc observer :

	Infrarouge	Raman
OH . . .	2 A_{2u}	2 A_{1g}
H ₂ O . .	4 A_{2u} + 8 E_u	4 A_{1g} + 4 B_{1g} + 4 B_{2g} + 8 E_g .

Résultats expérimentaux (9). — Les monocristaux sont assez difficiles à obtenir. On obtient des plaques très aplaties perpendiculairement à l'axe optique, elles sont souvent maclées à 45° l'une de l'autre. Lorsqu'on a un beau monocristal, il grossit très lentement à cause de la faible solubilité de l'hydroxyde. Il croît généralement sous la forme d'un parallélépipède rectangle, mais un cliché de cristal tournant aux rayons X a montré que les côtés de la base sont à 45° des côtés de la maille, et pour une base de l'ordre du centimètre carré, l'épaisseur dans la direction de l'axe optique ne dépasse pas 2 ou 3 mm. Par refroidissement de solutions saturées à chaud, on a obtenu de petits cristaux moins aplatis.

Les lames perpendiculaires à l'axe optique sont faciles à obtenir et leur étude infrarouge est facilitée du fait qu'on peut utiliser un rayonnement non polarisé et avoir ainsi deux fois plus de lumière ; par contre les lames parallèles à l'axe optique étaient trop étroites, à cause de la forme aplatie des cristaux dont nous parlions, aussi, il était difficile de les amincir beaucoup ; pour avoir des minimums plus étroits et donc trouver leur fréquence avec plus de précision, on a fait aussi la courbe d'absorption de la poudre.

On trouve :

une bande étroite vers 3 485 cm^{-1} , qui se manifeste lorsque le rayonnement est polarisé parallèlement à l'axe,

une bande large et dissymétrique (donc probablement multiple) vers 3 350 cm^{-1} qui apparaît dans les deux spectres,

une région d'absorption étendue, au-dessous de 2 900 cm^{-1} pour laquelle l'absorption est plus forte perpendiculairement à l'axe.

En diffusion, la petitesse des cristaux n'a permis d'observer que deux raies nettes (qui correspondent aux deux raies indiquées très fortes par Krishnamurti) :

une raie de basse fréquence à 231,6 cm^{-1} ,

une raie de fréquence élevée à 3 489,6 cm^{-1} , très forte dans l'un des cas, de type A_{1g} , pour laquelle $\epsilon_{zz} \gg \epsilon_{xx}$.

On a observé en outre sur quelques clichés des bandes très larges vers 2 900 cm^{-1} .

Interprétation. — Les raies 3 485 cm^{-1} (A_{2u}) en infrarouge et 3 489,6 cm^{-1} (A_{1g}) en Raman, peuvent être attribuées aux oxhydriles basiques. En principe, chacune de ces raies devrait être double, puisqu'il y a deux familles de OH, mais les entourages des OH des deux familles présentent tant de ressemblances qu'on peut penser que les deux raies ne sont pas séparables et qu'il y a pratiquement dégénérescence accidentelle. Les valeurs rapprochées des nombres d'ondes des deux types montrent que les couplages entre les oxhydriles ne sont pas très forts. Les fréquences élevées de ces deux vibrations montrent que les OH sont presque libres : en effet, la distance qui sépare deux atomes d'oxygène suivant l'axe quaternaire est de 2,9 Å et

par conséquent trop grande pour qu'il y ait formation de liaison hydrogène forte.

Les nombreuses raies que l'on peut attendre pour le spectre Raman de l'eau expliquent que les bandes observées vers $2\,900\text{ cm}^{-1}$ soient très larges. Leur faible intensité ne permet pas de tirer de conclusion précise à leur sujet. En infrarouge, les résultats sont plus nets et les bandes attendues moins nombreuses, aussi, il est possible d'essayer de leur donner une attribution.

Nous supposons que les liaisons OH des molécules d'eau sont orientées vers les atomes d'oxygène les plus proches. Pour chaque famille, l'une des liaisons OH se dirige vers un O_{OH} tel que la distance $\text{O} - \text{O}$ soit de $2,69\text{ Å}$, l'autre liaison se dirige vers un $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ tel que la distance $\text{O} - \text{O}$ soit de $2,84\text{ Å}$ pour l'une des familles et de $2,88\text{ Å}$ pour l'autre.

La figure 6 montre la disposition des molécules d'eau dans la maille en projection sur le plan perpendiculaire à l'axe optique.

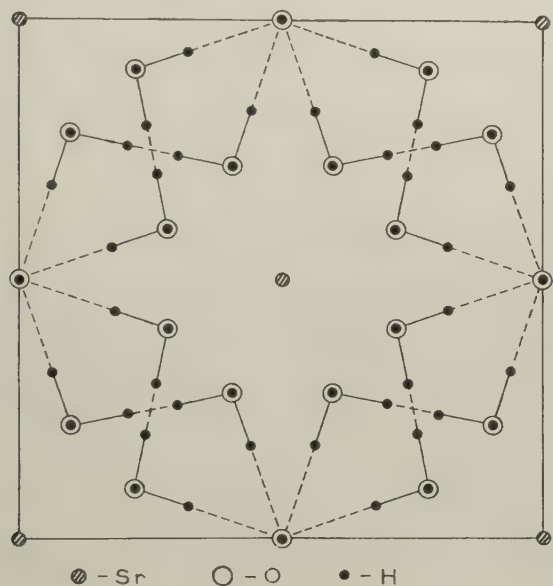


FIG. 6.

Les molécules de l'une des familles sont situées dans des plans à peu près perpendiculaires à l'axe, nous appellerons cette famille la famille h (elle est bien visible sur la figure). Pour l'autre famille, les molécules sont situées dans des plans parallèles à l'axe, nous l'appellerons la famille ν ; ses $\text{O} - \text{H} - \text{O}_{\text{OH}}$ se projettent sur les $\text{O} - \text{H} - \text{O}_{\text{OH}}$ de la famille h et l'autre liaison OH étant verticale n'apparaît pas sur la figure.

Nous avons calculé pour chacune des familles les cosinus directeurs des directions OH et des deux bissectrices de la molécule d'eau. Nous avons trouvé les résultats suivants (les différentes combinaisons possibles

entre les valeurs indiquées correspondent aux 16 molécules de chaque famille).

Pour la famille h :

$\text{O} - \text{H} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{O} - \text{H} - \text{O}_{\text{OH}}$
$\alpha = \pm 0,98 \text{ ou } \pm 0,20$	$\alpha = \pm 0,32 \text{ ou } \pm 0,94$
$\beta = \pm 0,20 \text{ ou } \pm 0,98$	$\beta = \pm 0,94 \text{ ou } \pm 0,32$
$\gamma = 0$	$\gamma = \pm 0,12$
1 ^{re} bissectrice	2 ^e bissectrice
$\alpha = \pm 0,50 \text{ ou } \pm 0,86$	$\alpha = \pm 0,87 \text{ ou } \pm 0,49$
$\beta = \pm 0,86 \text{ ou } \pm 0,50$	$\beta = \pm 0,49 \text{ ou } \pm 0,87$
$\gamma = \pm 0,09$	$\gamma = \pm 0,08$

Pour la famille ν :

$\text{O} - \text{H} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{O} - \text{H} - \text{O}_{\text{OH}}$
$\alpha = 0$	$\alpha = \pm 0,32 \text{ ou } \pm 0,94$
$\beta = 0$	$\beta = \pm 0,94 \text{ ou } \pm 0,32$
$\gamma = \pm 1$	$\gamma = \pm 0,12$
1 ^{re} bissectrice	2 ^e bissectrice
$\alpha = \pm 0,24 \text{ ou } \pm 0,71$	$\alpha = \pm 0,21 \text{ ou } \pm 0,63$
$\beta = \pm 0,71 \text{ ou } \pm 0,24$	$\beta = \pm 0,63 \text{ ou } \pm 0,21$
$\gamma = \pm 0,66$	$\gamma = \pm 0,75$

Pour attribuer les bandes observées aux vibrations des molécules d'eau, nous pouvons faire différentes hypothèses :

1^o Si nous supposons que les molécules d'eau gardent la symétrie C_{2v} , les vibrations ν_1 et ν_3 ont des moments orientés suivant les bissectrices des angles $\widehat{\text{HOH}}$.

Si l'on attribue la bande vers $3\,350\text{ cm}^{-1}$ à la famille ν et la bande vers $2\,900\text{ cm}^{-1}$ à la famille h , on rend compte de la polarisation des bandes, mais on n'explique pas pourquoi les fréquences et les largeurs des bandes sont si différentes.

Si l'on attribue la bande vers $3\,350\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations ν_3 des deux familles et la bande vers $2\,900\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations ν_1 des deux familles, on rend compte de la différence des fréquences (encore qu'elle paraisse un peu grande) mais on ne rend pas compte des différences de polarisation.

Il ne semble donc pas qu'on puisse considérer les molécules d'eau comme symétriques.

2^o On peut alors supposer que, les molécules d'eau étant nettement dissymétriques, on peut considérer séparément leurs deux oxhydriles. Chacune des quatre familles d'oxhydriles donnera trois bandes 1 A_{2u} et 2 E_u . Les deux familles $\text{O} - \text{H} - \text{O}_{\text{OH}}$ qui sont presque perpendiculaires à l'axe et les plus courtes seraient responsables de la région d'absorption au-dessous de $2\,900\text{ cm}^{-1}$. Les deux familles $\text{O} - \text{H} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ qui correspondent à des longueurs assez voisines et qui sont

formées de liaisons, parallèles à l'axe pour l'une, et perpendiculaires à l'axe pour l'autre, seraient responsables de la bande multiple vers $3\,350\text{ cm}^{-1}$ qui apparaît dans les deux spectres. On peut même imaginer que ces deux dernières familles sont couplées car les liaisons $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ correspondantes forment des cycles comprenant quatre atomes d'oxygène qui pourraient avoir leurs vibrations propres.

3° On peut aussi remarquer que les angles $\widehat{\text{HOH}}$ sont assez peu différents de 90° ($97^\circ 13'$ pour la famille h et $96^\circ 54'$ pour la famille ν). Nous allons voir que dans ces conditions, et pour des molécules d'eau très dissymétriques, les fréquences et les orientations des vibrations « symétriques » et « anti-symétrique » sont peu différentes de celles des deux OH considérés séparément.

Nous avons utilisé un calcul donné par M. Chapelle (3). En supposant que la force de rappel est proportionnelle à la variation de la distance OH, les équations de la mécanique appliquées aux petits mouvements au voisinage d'une position d'équilibre permettent de calculer les fréquences des vibrations symétrique et anti-symétrique.

Si k_1 et k_2 sont les constantes de force relatives aux deux OH considérés séparément, M la masse de l'atome d'oxygène et μ la masse réduite des atomes O et H, l'angle $\widehat{\text{HOH}}$ étant égal à 2α les carrés des pulsations des deux vibrations ν_1 et ν_3 sont donnés par une équation du second degré dont les racines sont :

$$\omega^2 = \frac{k_1 + k_2}{2\mu} \pm \frac{1}{2\mu} \sqrt{(k_1 - k_2)^2 + \frac{4\mu^2 k_1 k_2 \cos^2 2\alpha}{M^2}}$$

Nous avons écrit cette formule sous une autre forme en exprimant ν_1 et ν_3 nombres d'ondes des vibrations symétrique et antisymétrique en fonction des nombres d'ondes ν' et ν'' des oscillateurs OH séparés.

On a :

$$\omega^2 = 4\pi^2 \nu^2 c^2$$

et :

$$k = 4\pi^2 \nu^2 c^2 \mu$$

donc :

$$\nu_1^2 = \frac{\nu'^2 + \nu''^2}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(\nu''^2 - \nu'^2)^2 + \frac{4\mu^2}{M^2} \nu' \nu''^2 \cos^2 2\alpha},$$

$$\nu_3^2 = \frac{\nu'^2 + \nu''^2}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\nu''^2 - \nu'^2)^2 + \frac{4\mu^2}{M^2} \nu' \nu''^2 \cos^2 2\alpha}.$$

Nous supposons pour commencer que ν' et ν'' sont égaux aux valeurs qui correspondent aux distances $\text{O} - \text{O}$ sur les courbes représentant, pour l'ensemble des corps étudiés jusqu'à maintenant, la variation de ν en fonction de cette distance (22).

Nous avons aussi calculé l'orientation de la variation de moment électrique pour les vibrations ν_1 et ν_3 .

Si l'on prend pour axe des x la bissectrice intérieure de la molécule d'eau et pour axe des y la bissectrice

extérieure, l'hydrogène correspondant à ν' (supposé $< \nu''$) ayant une ordonnée positive, et si X et Y sont les projections de la variation de moment électrique de la molécule, en désignant par x et y les déplacements des atomes, on a :

$$\begin{aligned} Y &= y_{H_1} + y_{H_2} - 2y_O \\ X &= x_{H_1} + x_{H_2} - 2x_O \end{aligned}$$

à partir des équations précédemment utilisées dans le calcul de ω^2 on trouve :

$$\left(\frac{Y}{X}\right)_1 = \text{tg } \theta_1 = \text{tg } \alpha \frac{\frac{\mu}{M} \cos 2\alpha + \frac{\nu'^2 - \nu_1^2}{\nu'^2}}{\frac{\mu}{M} \cos 2\alpha - \frac{\nu'^2 - \nu_1^2}{\nu'^2}}$$

$$\left(\frac{Y}{X}\right)_3 = \text{tg } \theta_3 = \text{tg } \alpha \frac{\frac{\mu}{M} \cos 2\alpha + \frac{\nu'^2 - \nu_3^2}{\nu'^2}}{\frac{\mu}{M} \cos 2\alpha - \frac{\nu'^2 - \nu_3^2}{\nu'^2}}$$

on pourrait établir des formules analogues en fonction de ν'' .

Si nous appliquons les formules ci-dessus à la famille h en prenant $\nu' = 2\,900\text{ cm}^{-1}$, $\nu'' = 3\,410\text{ cm}^{-1}$, $2\alpha = 97^\circ 13'$, on trouve :

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 2\,899,7\text{ cm}^{-1} & \theta_1 &= 47^\circ 05' \\ \nu_3 &= 3\,410,2\text{ cm}^{-1} & \theta_3 &= -49^\circ 43' \end{aligned}$$

on voit que les fréquences diffèrent seulement de 0,3 et 0,2 cm^{-1} des fréquences des OH séparés (seules les différences ont une signification, car les valeurs de ν' et ν'' sont évaluées avec une incertitude bien plus grande). Quant aux angles, ils diffèrent seulement de $1^\circ 32'$ et $1^\circ 06'$ des angles correspondant aux liaisons OH.

Pour la famille ν on trouve des résultats analogues : en prenant :

$$\nu' = 2\,900\text{ cm}^{-1} \quad \nu'' = 3\,480\text{ cm}^{-1} \quad 2\alpha = 96^\circ 54'$$

on a :

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 2\,899,8\text{ cm}^{-1} & \theta_1 &= 47^\circ 07' \\ \nu_3 &= 3\,480,2\text{ cm}^{-1} & \theta_3 &= -49^\circ 22' \end{aligned}$$

les différences sont donc de 0,2 cm^{-1} et de $1^\circ 20'$ et $0^\circ 55'$.

De même qu'on avait pu attribuer les bandes infra-rouges aux oxhydriles considérés séparément, on pourra donc attribuer la bande vers $3\,350\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations ν_3 des deux familles et la bande vers $2\,900\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations ν_1 des deux familles, en rendant compte, cette fois, et de la différence des fréquences, et de la différence des polarisations.

Pratiquement, les deux dernières hypothèses sont indiscernables avec les moyens expérimentaux dont on dispose.

2° Hydroxyde de baryum octohydraté

Ce cristal est monoclinique, pseudo-quadratique. Il appartient au groupe C_{2h}^5 , c'est-à-dire que ses éléments de symétrie sont les mêmes que ceux de la strontiane, sauf l'axe quaternaire qui est supprimé. Cette suppression devrait permettre de voir des différences d'orientations des maximums d'absorption à la place des différences d'intensités, ce qui est plus facile à observer ; nous espérons donc pouvoir choisir entre les divers cas envisagés pour la strontiane ; nous devons malheureusement constater que les spectres obtenus n'ont pas permis de tirer des conclusions certaines.

Les paramètres de la maille, indiqués par Krishnamurti (19) sont : $a = 9,35 \text{ \AA}$, $b = 9,28 \text{ \AA}$, $c = 11,57 \text{ \AA}$,

$\beta = 90^\circ$; ils se rapprochent beaucoup de ceux de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ et l'angle des axes optiques n'est que de $80^\circ 33'$. On peut donc penser que la structure est très voisine de celle de la strontiane, et nous avons calculé les coordonnées des atomes dans un système d'axes trirectangles en supposant que les paramètres des atomes, par rapport aux axes de la maille, sont les mêmes que ceux de la strontiane. Ces coordonnées sont alors données par les formules :

$$X_{\text{Ba}} = X_{\text{Sr}} \left(\frac{9,35}{9} \right) - Z_{\text{Sr}} \left(\frac{11,87}{11,58} \right) \sin 9^\circ$$

$$Y_{Ba} = Y_{Sr} \left(\frac{9,28}{9} \right)$$

$$Z_{\text{Ba}} = Z_{\text{Sr}} \left(\frac{11,87}{11,58} \right) \cos 9^\circ$$

TABLEAU IV

	X	Y	Z		X	Y	Z		X	Y	Z
Ba	-0,47	o	2,94		0,66	2,03	1,46		-0,73	2,03	10,27
	-1,39	o	8,80		8,22	7,25	1,46		6,82	7,25	10,27
	4,20	4,64	2,94		5,67	0,89	10,27		7,06	0,89	1,46
	3,28	4,64	8,80		0,42	8,39	10,27		1,81	8,39	1,46
					7,29	2,03	7,32		7,75	2,03	4,40
OH	-0,18	4,64	1,12		-0,27	7,25	7,32		0,20	7,25	4,40
	-1,11	4,64	6,99		1,35	0,89	4,40		0,89	0,89	7,32
	2,99	o	10,60	H ₂ O	6,60	8,39	4,40		6,14	8,39	7,32
	3,92	o	4,74		3,94	6,67	10,27	H ₂ O	5,33	6,67	1,46
					2,15	2,61	10,27		3,55	2,61	1,46
OH	-0,64	4,64	4,06		2,39	5,53	1,46		1,00	5,53	10,27
	-1,57	4,64	9,92		6,48	3,75	1,46		5,09	3,75	10,27
	3,46	o	7,66		3,08	6,67	4,40		2,62	6,67	7,32
	4,38	o	1,80		4,87	2,61	4,40		4,40	2,61	7,32
					1,47	3,75	7,32		1,93	3,75	4,40
					5,56	5,53	7,32		6,02	5,53	4,40

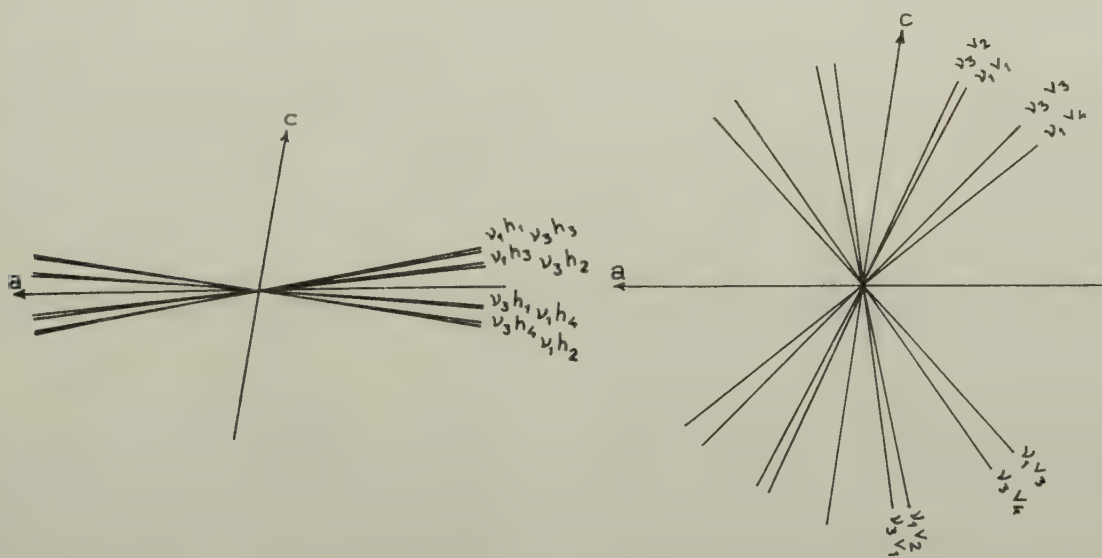


FIG. 7.

et les coordonnées des atomes sont données par le tableau IV.

Les deux familles de molécules d'eau de la strontiane correspondent à huit familles dans la baryte ; nous les appellerons $h_1, h_2, h_3, h_4, v_1, v_2, v_3, v_4$, suivant qu'elles correspondent aux familles h ou v et qu'elles contiennent l'un ou l'autre des quatre premiers atomes de chaque colonne dont les coordonnées sont données dans le tableau IV.

Nous pouvons chercher quelles sont les orientations des maximums d'absorption dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire dans les différents cas envisagés pour la strontiane :

Pour cela, nous avons calculé pour chaque famille de molécules d'eau : les cosinus directeurs des directions OH et de leurs bissectrices, les distances $O-H-O$, les angles $\widehat{HOH}$, nous avons évalué v' et v'' et calculé v_1, v_3, θ_1 et θ_3 qui leur correspondent.

Dans la classe C_{2h}^5 , à chaque vibration d'un élément en position générale, correspondent quatre raies de types A_g, A_u, B_g, B_u , parmi lesquelles on observe seulement en infrarouge les raies A_u (parallèlement à l'axe binaire) et B_u (dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire).

1° Si l'on suppose que les molécules d'eau sont symé-

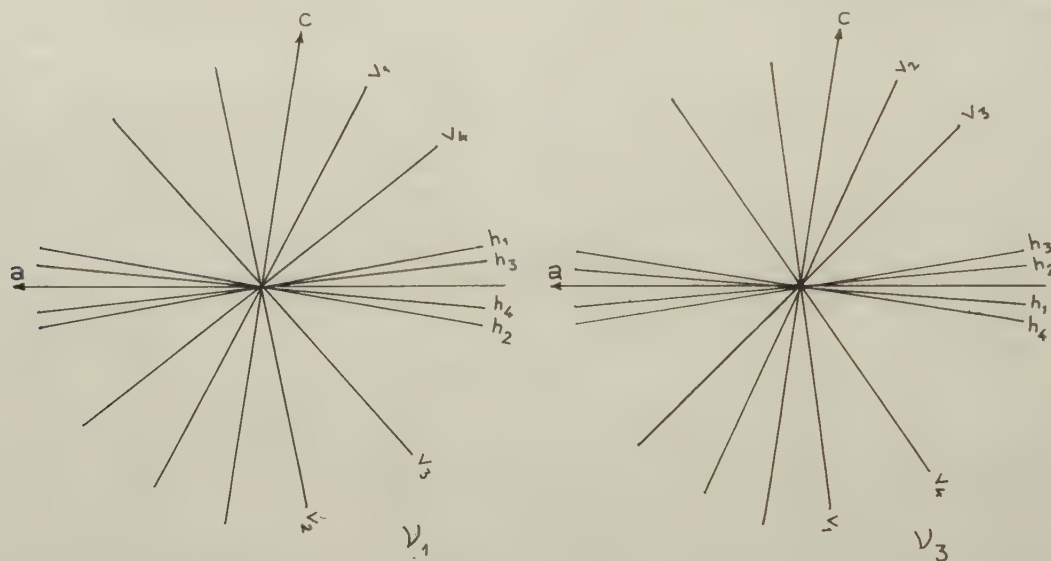


FIG. 8.

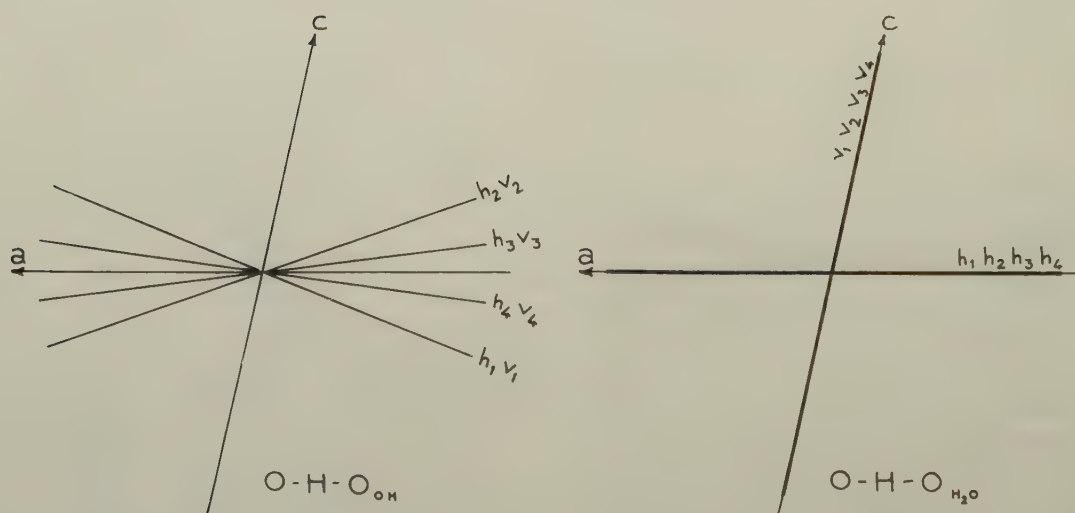


FIG. 9.

triques, les cosinus directeurs des bissectrices donnent les orientations des maximums d'absorption pour les différentes vibrations ν_1 et ν_3 par famille. On obtient ainsi les schémas suivants :

a) en supposant que chaque groupe de familles, h ou ν , est responsable d'une bande d'absorption (fig. 7);

b) en supposant que les ν_1 sont responsables d'une bande et les ν_3 de l'autre (fig. 8).

2° Si l'on suppose que les deux OH sont indépendants, ce sont les cosinus directeurs des liaisons OH qui donnent les directions des maximums d'absorption, les liaisons $O-H-O_{OH}$ étant responsables de l'une des bandes et les liaisons $O-H-O_{H_2O}$ étant responsables de l'autre selon le schéma suivant (fig. 9).

3° Si, enfin, on suppose que les molécules d'eau ont leurs vibrations propres mais sont dissymétriques, on peut encore trouver les orientations des vibrations ν_1 et ν_3 connaissant les angles que font les moments électriques avec la bissectrice de $\widehat{HOH}$. Le calcul exact de ces orientations étant très long, on s'est contenté de faire une construction géométrique de ces directions par rabattement lorsque les angles θ_1 et θ_3 différaient de $+$ ou $- \alpha$ de plusieurs degrés. On obtient ainsi les orientations suivantes (fig. 10) :

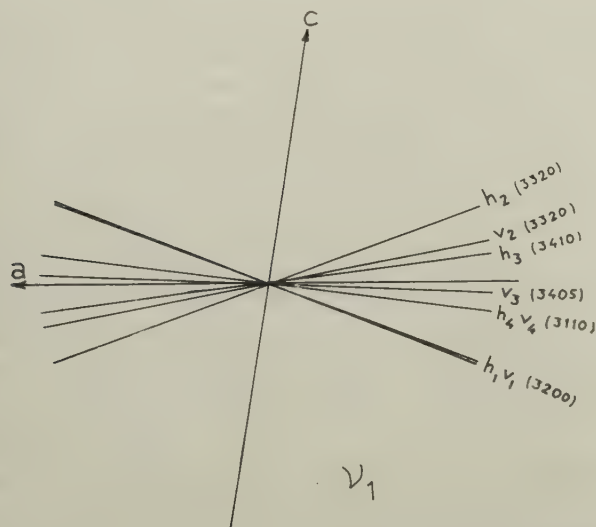


FIG. 10.

On voit ainsi qu'il était théoriquement possible avec la baryte, de choisir, non seulement entre les deux cas du 1° et les autres hypothèses, mais même entre le 2° et le 3°, car, pour la famille ν_3 en particulier, un écart de fréquence de 5 cm^{-1} accompagné d'un écart d'orientation du maximum de plusieurs degrés pourrait être

sensible en infrarouge avec la méthode que nous avons employée, si les bandes étaient assez fines.

Malheureusement, pour la baryte comme pour la strontiane, les bandes sont larges et nous avons pu seulement obtenir les résultats suivants :

Résultats expérimentaux et interprétation. — Nous avons taillé dans un monocristal limpide quatre

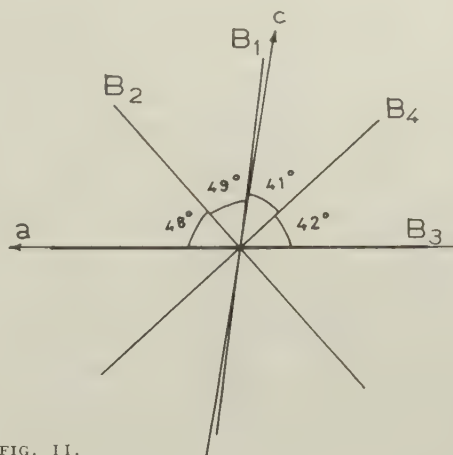
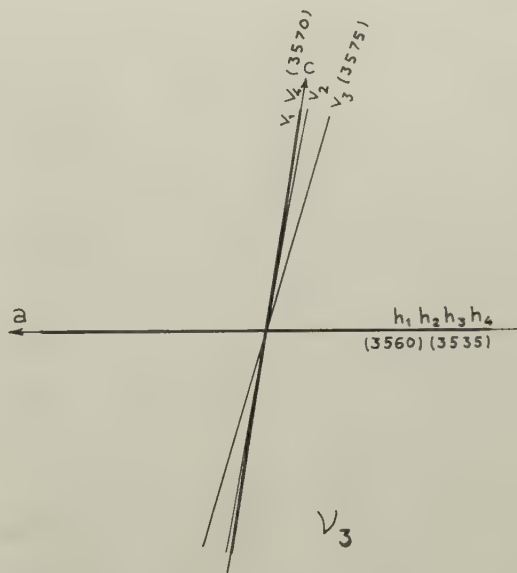


FIG. 11.



lames B_1, B_2, B_3, B_4 , parallèles à l'axe binaire et orientées dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ suivant les directions indiquées sur la figure 11.

On observe les bandes suivantes :

Vers 3480 cm^{-1} , une bande étroite qu'on ne trouve

pas dans le spectre polarisé parallèlement à l'axe binaire ni dans le spectre perpendiculaire à l'axe binaire de la lame B_3 non inclinée. Elle apparaît lorsqu'on incline B_3 , son intensité étant plus grande lorsqu'on incline B_3 vers B_4 que lorsqu'on l'incline vers B_2 . Cette bande correspond aux oxhydriles basiques qui gardent à peu près la même orientation que dans la strontiane, mais en prenant toutefois une inclinaison qui correspond à l'inclinaison de l'axe $\vec{c}$.

Vers $2\,800\text{ cm}^{-1}$, on trouve une bande large et mal délimitée qui apparaît plus fortement parallèlement à l'axe binaire et pour la lame B_3 . Pour les lames B_2 et B_4 , elle augmente d'intensité quand on les incline vers B_3 et diminue lorsqu'on les incline vers B_1 ; son minimum semble s'observer lorsque la lame B_1 est inclinée de 10° vers B_2 . Elle correspond donc tout à fait à la bande vers $2\,900\text{ cm}^{-1}$ de la strontiane qui était polarisée perpendiculairement à l'axe quaternaire, mais on ne peut pas voir sur les spectres obtenus si elle est simple ou multiple et encore moins si les maximums font des angles plus ou moins grands avec l'axe $\vec{a}$.

Entre $3\,250$ et $3\,450\text{ cm}^{-1}$, enfin, on observe une bande nettement multiple, dont les maximums sont suivant les cas vers $3\,300$, $3\,335$, $3\,370$ ou $3\,420\text{ cm}^{-1}$; mais il n'est pas possible de suivre une bande partielle pendant toute la rotation autour de l'axe binaire et par conséquent de déterminer la position de son maximum et de son minimum. On remarque cependant que l'aspect de la bande est plus simple pour la lame B_3 et change peu lorsqu'on l'incline vers la lame B_2 . La bande semble au contraire particulièrement large pour B_4 et B_1 . Si l'on compare ces constatations avec les prévisions théoriques des hypothèses 2° et 3° , on voit que c'est au contraire pour la lame B_3 qui correspond aux maximums des familles h qu'on devrait avoir deux maximums distincts et pour la lame B_1 qui correspond aux maximums des familles ν qu'on devrait en avoir un seul; d'un autre côté, l'étalement des maximums pour la lame B_1 est en faveur de l'hypothèse 3° au détriment de l'hypothèse 2° .

En tout cas, les raisons qui nous faisaient rejeter

l'hypothèse 1° pour la strontiane sont encore valables pour la baryte.

Il est à noter qu'on pourrait faire encore d'autres calculs : par exemple, partir des valeurs expérimentales de ν_1 et ν_3 pour calculer ν' et ν'' (puisque les fréquences déduites de la courbe $\nu = f(d_{0-0})$ sont trop grandes) on trouverait alors d'autres valeurs pour θ_1 et θ_3 . Mais dans l'état actuel des choses, il ne nous a pas paru utile de nous lancer dans tous ces calculs. Il faudrait au préalable que la structure de la baryte ait été étudiée aux rayons X car la ressemblance avec la strontiane peut être un peu moins rigoureuse que nous ne l'avons supposé et conduire à des mesures d'angles et de distances différentes de celles que nous avons calculées. Il faudrait aussi, si possible, obtenir de meilleurs résultats expérimentaux et en premier lieu de plus gros monocristaux.

En diffusion, Krishnamurti avait trouvé sur la poudre les fréquences suivantes : (en cm^{-1}) 106 (F), 139 (m), 156 (m), 173 (f), 205 (tF), 220 (m), 276 (m), 287 (m), 328 (f), $3\,335$ (f l), $3\,481$ (tF), $3\,529$ (F).

Sur un monocristal, nous avons obtenu, comme pour la strontiane, un spectre assez pauvre en raies, parce que le cristal diffuse peu et parce que le parallélépipède utilisé était trop petit (moins de $1/2\text{ cm}$ d'arête).

Nous avons observé les raies suivantes (en cm^{-1}) : 142 (f), 154 (f), 178 (f), 220 (f), $3\,480,6$ (tF), $3\,527,6$ (m). Les deux dernières raies ont ϵ_{zz} seul grand. Nous avons vu aussi des bandes de l'eau peu nettes.

Il serait possible de calculer théoriquement les intensités des raies à attendre suivant différentes hypothèses, comme on l'a fait pour l'infrarouge, à partir du tenseur de polarisabilité dérivé des liaisons OH, mais les bandes de l'eau sont trop peu visibles pour que ce calcul soit utile.

Nous nous bornerons donc à conclure, en ce qui concerne l'effet Raman, que les raies à $3\,480,6$ et $3\,527,6\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées aux oxhydriles basiques et que leur polarisation s'accorde avec l'orientation de ces oxhydriles suivant l'axe $\vec{c}$ de la maille.

CHAPITRE V

ACIDE TARTRIQUE DROIT $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$

L'acide tartrique droit cristallise dans le système monoclinique. Sa structure a été déterminée aux rayons X par Stern et Beevers (32). Il appartient à la classe C_2^2 ou P_2 , c'est-à-dire que son seul élément de symétrie est un axe binaire hélicoïdal, qui fait correspondre entre elles les deux molécules de la maille.

Les dimensions de la maille sont $a = 7,72\text{ \AA}$, $b = 6,00\text{ \AA}$, $c = 6,20\text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 10'$. Tous les atomes sont en position générale et nous avons calculé leurs coordonnées dans un système d'axes trirectangles d'après les paramètres de Stern et Beevers.

Les vibrations sont de type A ou B, c'est-à-dire

symétriques ou antisymétriques par rapport à l'axe binaire et elles sont toutes actives en infrarouge et en Raman.

Chaque molécule contient deux oxhydriles acides et deux oxhydriles alcooliques, ce qui devrait donner pour les vibrations d'allongement OH : 4 vibrations A et 4 vibrations B.

Le spectre de diffusion Raman a été étudié par Mlle Weil (34). Dans la région des OH, elle trouve trois raies de type A :

$$3\,159\text{ cm}^{-1} : \epsilon_{zz} \text{ seul grand,}$$

$$3\,333\text{ cm}^{-1} : \epsilon_{yy} > \epsilon_{zx}, \quad \epsilon_{zz} > \epsilon_{xx} > \epsilon_{zx},$$

$$3\,407\text{ cm}^{-1} : \epsilon_{xx} > \epsilon_{zz} > \epsilon_{zx}, \quad \epsilon_{zx} \neq 0, \quad \epsilon_{yy} \neq 0.$$

En comparant avec les spectres des tartrates, elle trouve que les vibrations OH d'une fonction alcool ont une fréquence supérieure aux vibrations OH d'une fonction acide.

Étude infrarouge (10). — Nous avons taillé trois lames minces parallèles à l'axe binaire orientées à 60° les unes des autres et nous avons tracé la courbe d'absorption infrarouge en lumière polarisée pour des orientations de lames variant de 8° en 8° autour de la direction de l'axe binaire. Les épaisseurs des lames étaient inférieures ou égales à $30\text{ }\mu$, $13\text{ }\mu$ et $50\text{ }\mu$. Nous avons taillé aussi une lame perpendiculaire à l'axe binaire pour laquelle on a pu diminuer l'épaisseur jusqu'à $4\text{ }\mu$; mais comme on l'a vu précédemment, la biréfringence de la lame amène une incertitude lorsque le rayonnement est polarisé dans une autre direction que celle des lignes neutres. Dans le visible, la biréfringence d'une lame perpendiculaire à l'axe binaire est $n_g - n_p = 0,1093$, donc une lame est quart d'onde pour une épaisseur de $1,5\text{ }\mu$ environ; il est donc possible que, même dans l'infrarouge, une lame de $4\text{ }\mu$ puisse encore modifier assez notablement la polarisation de la lumière incidente pour que l'absorption observée soit perturbée.

Avec les lames parallèles à l'axe binaire, on observe :

Dans le spectre polarisé parallèlement à l'axe binaire : deux bandes fines et assez intenses vers $3\,325$ et $3\,405\text{ cm}^{-1}$ et deux bandes larges très faibles vers $3\,110$ et $3\,200\text{ cm}^{-1}$.

Dans le spectre polarisé perpendiculairement à l'axe binaire, deux bandes très fortes vers $3\,335$ et $3\,405\text{ cm}^{-1}$, dont l'intensité varie beaucoup avec l'orientation et une région d'absorption entre $3\,000$ et $3\,200\text{ cm}^{-1}$, qui se compose de plusieurs bandes, car la courbe d'absorption se déforme en même temps que l'intensité varie lorsqu'on change d'orientation.

Avec la lame perpendiculaire à l'axe binaire, on observe encore les deux bandes fortes vers $3\,340$ et $3\,400\text{ cm}^{-1}$; la variation de la région d'absorption entre $3\,000$ et $3\,200\text{ cm}^{-1}$ déforme moins la courbe que précédemment; les orientations de son maximum et

de son minimum correspondent approximativement aux directions des lignes neutres de la lame dans le visible et ces orientations pourraient être considérées comme exactes si l'on était assuré que les directions des lignes neutres ne varient pas avec la longueur d'onde.

La figure 12 indique les positions relatives, dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire, des axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ de la maille, des lignes neutres dans le visible (en pointillé), des lames taillées parallèlement à l'axe binaire et des maximums d'absorption observés :

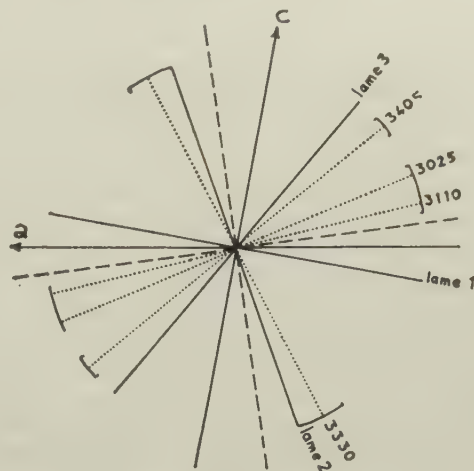


FIG. 12.

Interprétation. — Nous comparerons les orientations ainsi trouvées avec la projection, sur le même plan, des atomes de la maille, projection sur laquelle nous indiquerons en pointillé les directions qui ont déjà été indiquées pour des liaisons hydrogène (34). Nous noterons sur cette figure 13 les distances O—O inférieures à 3 Å .

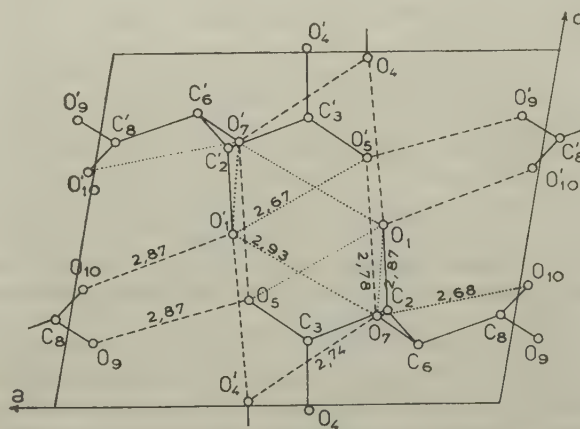


FIG. 13.

Pour les OH acides, il y a peu de voisins à une distance inférieure à 3 Å ; O_9H n'en a qu'un : O_5 , et O'_4H n'en a que deux : O_7 et O'_1 , et encore, l'angle $\widehat{C_3O'_4O'_1}$ voisin de 180° est-il trop grand pour qu'on puisse faire l'hypothèse d'une liaison $O'_4 - H - O'_1$.

Nous ferons donc l'hypothèse que les liaisons OH acides se dirigent vers les oxygènes proches en formant des liaisons hydrogène faibles et nous leur attribuerons les bandes entre 3 000 et 3 200 cm^{-1} . Dans cette région, on a bien deux bandes dont les maximums sont entre les lames 1 et 3. On constate que les minimums sont de part et d'autre de la lame 2 non inclinée, donc, sur les deux maximums situés entre les lames 1 et 3, celui de fréquence plus basse est du côté de la lame 3 et celui de fréquence plus élevée du côté de la lame 1. Le premier peut être attribué à $O'_4 - H$ ($O'_4 - O_7 = 2,74$ Å) et le second à $O_9 - H$ ($O_9 - O_5 = 2,87$ Å). A cette dernière liaison serait également attribuée la bande infrarouge à 3 100 cm^{-1} du spectre polarisé parallèlement à l'axe binaire.

La petite bande à 3 200 cm^{-1} , visible sur presque tous les spectres et d'intensité peu variable, ne semble pas devoir être attribuée à l'une des 8 vibrations OH, mais serait plutôt une harmonique ou une fréquence de combinaison.

Il reste donc les deux oxhydriles alcooliques auxquels nous attribuerons les bandes 3 330 et 3 405 cm^{-1} . Pour avoir des angles $\widehat{COH}$ acceptables, il faut attribuer 3 330 cm^{-1} à O_7H_7 et 3 405 cm^{-1} à $O'_1H'_1$.

Chacun d'eux est entouré de plusieurs atomes d'oxygène proches. Les orientations des maximums des deux raies ne coïncident pas avec les directions de l'atome le plus proche correspondant à un angle $\widehat{COH}$ acceptable. Il faut donc admettre que plusieurs atomes d'oxygène ont une influence sur la position de l'atome d'hydrogène.

Si α , β , γ sont les cosinus directeurs des directions des vibrations, nous allons d'abord évaluer un ordre de grandeur pour β .

Pour la bande 3 405 cm^{-1} , on constate que pour quelques orientations correspondant aux environs du minimum d'intensité de la bande, la courbe obtenue en polarisant parallèlement à l'axe binaire coupe la courbe obtenue en polarisant perpendiculairement à l'axe. Supposons que les vibrations de types différents (A ou B) absorbent de la même manière. Si la bande était isolée, l'orientation pour laquelle les deux courbes sont tangentes ferait avec la direction pour laquelle la bande disparaît un angle φ dont le sinus est égal à $\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$; en fait, on a deux causes d'erreurs : 1^o à vide, le faisceau polarisé fourni par l'appareil n'a pas exactement la même intensité dans deux directions de polarisation perpendiculaires, 2^o le voisinage de la bande 3 300 cm^{-1}

produit une augmentation de l'absorption dans le spectre polarisé perpendiculairement à l'axe. La seconde erreur est probablement plus forte que la première ; l'orientation pour laquelle les deux courbes sont tangentes fournira donc une valeur β' inférieure à $|\beta|$.

On trouve :

$$\sin 8^\circ < \frac{\beta'}{\sqrt{1-\beta'^2}} < \sin 16^\circ$$

d'où :

$$0,13 < \beta' < 0,27.$$

Il semble qu'on puisse admettre que $|\beta|$ est de l'ordre de 0,3.

Pour la bande 3 330 cm^{-1} , l'absorption parallèlement à l'axe binaire est un peu plus faible que pour la bande 3 405 cm^{-1} ; cela peut être dû soit à une valeur inférieure de $|\beta|$, soit à une intensité moindre de la bande d'absorption. Comme les intensités des deux bandes sont cependant du même ordre de grandeur, on peut penser que $|\beta_{330}| \leq |\beta_{3405}|$.

Pour le signe de β nous pensons que dans les deux cas, il faut prendre le signe moins, à cause de l'entourage de OH. En effet, on peut penser que la position de H est principalement déterminée pour O_7H_7 , par les atomes d'oxygène O'_1 , O_5 et O_1 dont les ordonnées sont en moyenne inférieures à celle de O_7 ; et pour $O'_1H'_1$, l'atome d'hydrogène est principalement attiré par O_{10} et par O'_4 , le premier ayant une ordonnée inférieure et le second une ordonnée à peu près égale à celle de O'_1 .

Nous ferons nos calculs avec :

$$\beta_{3405} = -0,3 \quad \beta_{330} = -0,25.$$

La direction du maximum d'intensité de la bande 3 405 cm^{-1} fait un angle de 40° avec l'axe $\vec{a}$ et celle du maximum d'intensité de la bande 3 330 cm^{-1} un angle de $-62,5^\circ$. Sur ces deux angles, on a une marge d'erreur de deux origines : 1) une marge de 4° venant de ce que les courbes ont été tracées pour des orientations de 8 en 8° ; 2) une marge venant de l'ignorance de l'indice du cristal pour les longueurs d'onde considérées, ce qui fait que les directions de propagation des ondes dans le cristal varient non pas de 8 en 8° mais diffèrent entre elles d'angles inconnus, inférieurs à 8° ; on a encore là une erreur possible de plusieurs degrés.

Nous avons donc calculé les cosinus directeurs de O_7H_7 et de $O'_1H'_1$, ainsi que les angles $\widehat{COH}$ correspondants :

$$\begin{array}{l} O_7H_7 \left[\begin{array}{l} \alpha = 0,45 \\ \beta = -0,25 \\ \gamma = 0,86 \end{array} \right. \\ (3\,330) \end{array} \quad \widehat{COH} = 107^\circ$$

$$O'_1H'_1 \left[\begin{array}{l} \alpha = 0,73 \\ \beta = -0,3 \\ \gamma = -0,61 \end{array} \right. \\ (3\,405) \end{array} \quad \widehat{COH} = 124^\circ.$$

Nous allons chercher si les résultats ainsi trouvés s'accordent avec les observations de Mlle Weil en

Raman : pour cela, nous allons calculer, dans les axes employés par Mlle Weil, les coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé lié au cristal et relatif à une vibration OH (En fait, nous calculerons des quantités qui leur sont proportionnelles en calculant les coefficients du tenseur se rapportant à l'une des deux liaisons OH couplées).

Pour O_7H_7 on trouve les cosinus directeurs :

$$\begin{cases} \alpha' = 0,59 \\ \beta' = -0,25 \\ \gamma' = 0,77 \end{cases}$$

si, dans le tenseur de polarisabilité dérivé relatif à une liaison OH nous prenons $a = 0,43$ et $b = 0,095$, on obtient :

$$|\epsilon_{xx}| = 0,21 \quad |\epsilon_{yy}| = 0,12 \quad |\epsilon_{zz}| = 0,29 \quad |\epsilon_{zx}| = 0,15$$

si nous prenons $a = 0,62$ et $b = -0,095$:

$$|\epsilon_{xx}| = 0,15 \quad |\epsilon_{yy}| = -0,05 \quad |\epsilon_{zz}| = 0,33 \quad |\epsilon_{zx}| = 0,33.$$

Mlle Weil trouvait pour la raie $3\ 333\text{ cm}^{-1}$:

$$|\epsilon_{yy}| > |\epsilon_{zx}| \quad |\epsilon_{zz}| > |\epsilon_{xx}| > |\epsilon_{zx}|.$$

Nous constatons que le cas $ab < 0$ ne convient pas et que dans le cas $ab > 0$, le second groupe d'inégalités est satisfait mais non pas le premier.

Pour O_1H_1 , on trouve :

$$\begin{cases} \alpha' = 0,61 \\ \beta' = -0,3 \\ \gamma' = -0,73 \end{cases}$$

d'où les coefficients :

si $ab > 0$:

$$|\epsilon_{xx}| = 0,22 \quad |\epsilon_{yy}| = 0,13 \quad |\epsilon_{zz}| = 0,27 \quad |\epsilon_{zx}| = 0,15,$$

si $ab < 0$:

$$|\epsilon_{xx}| = 0,17 \quad |\epsilon_{yy}| = 0,03 \quad |\epsilon_{zz}| = 0,29 \quad |\epsilon_{zx}| = 0,32.$$

Mlle Weil trouvait :

$$|\epsilon_{xx}| > |\epsilon_{zz}| > |\epsilon_{zx}|, \quad \epsilon_{zx} \neq 0, \quad \epsilon_{yy} \neq 0.$$

Nous constatons que c'est encore pour $ab > 0$ que l'accord est le moins mauvais, mais la première inégalité n'est cependant satisfaite ni dans un cas ni dans l'autre.

Au total, pour $ab > 0$, il n'y a pas de désaccord flagrant posant un problème important et l'on peut penser que les désaccords observés sont dus aux erreurs expérimentales et à l'imprécision des évaluations de β et des directions des maximums d'absorption.

En conclusion, nous avons pu expliquer l'aspect du spectre infrarouge de l'acide tartrique droit dans la région des vibrations d'allongement OH, faire des hypothèses vraisemblables sur la position des atomes d'hydrogène acide et calculer approximativement les positions des atomes d'hydrogène alcoolique, mais la précision des résultats est faible.

CHAPITRE VI

ACIDE OXALIQUE DIHYDRATÉ $(COOH)_2, 2H_2O$

L'acide oxalique dihydraté appartient au groupe C_{2h}^6 du système monoclinique. La maille contient deux molécules et ses dimensions sont $a = 6,119\text{ Å}$, $b = 3,604\text{ Å}$, $c = 12,051\text{ Å}$, $\beta = 106^\circ 16'$. Il a déjà été étudié par de nombreux auteurs et par différentes méthodes.

Sa structure aux rayons X a fait l'objet de plusieurs travaux, les déterminations les plus récentes sont celles de Ahmed et Cruickshank (1) qui ont calculé les trois coordonnées des atomes lourds et celle de Pringle (28) qui a calculé les coordonnées de tous les atomes, y compris les atomes d'hydrogène, mais seulement dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire.

La résonance magnétique protonique a été employée par Itoh et ses collaborateurs (16) pour calculer la longueur et l'orientation des distances H—H et Garrett (13) a étudié la structure à l'aide de la diffraction des neutrons.

En Raman, Marignan (22) a d'abord essayé de localiser la molécule d'eau. Puis, Mme Couture-Mathieu et Mlle Bardet (4) ont déterminé lequel des deux atomes d'oxygène était lié à l'atome de carbone par une double liaison, et enfin, Mme Weil-Marchand (35) a fait une étude complète du spectre Raman qui lui a permis de faire une hypothèse sur l'orientation des liaisons OH. Elle a trouvé des raies à $1\ 635$, $3\ 429$, $3\ 440$, $3\ 489$ et $3\ 507\text{ cm}^{-1}$.

En infrarouge, Lord et Merrifield (21) indiquent deux bandes à $3\ 460$ et $1\ 900\text{ cm}^{-1}$.

En projection sur le plan $(\vec{a}, \vec{c})$, la structure est représentée sur la figure 14. Trois distances O—O sont inférieures à 3 Å et indiquées en pointillé sur la figure. Leurs longueurs sont calculées d'après les coordonnées d'Ahmed et Cruickshank. L'oxygène de la molécule d'eau est désigné par O_3 . La plupart des auteurs s'accordent pour placer une forte liaison hydrogène entre O_1

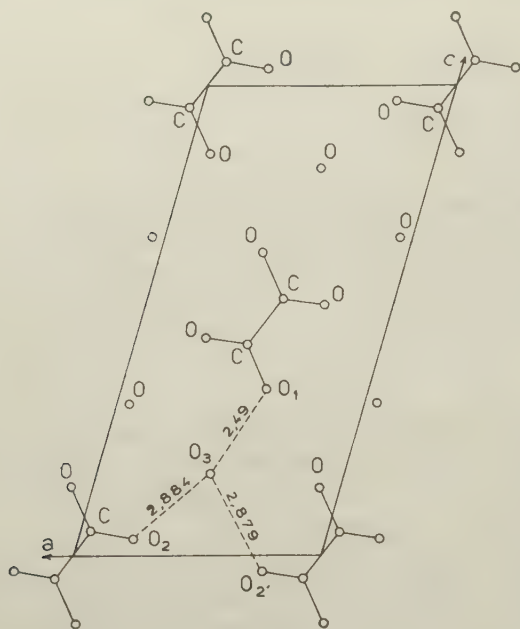


FIG. 14.

et O_3 , les deux atomes d'hydrogène de l'eau étant plus ou moins voisins des directions $O_3 - O_2$ et $O_3 - O_2'$. Il faut cependant remarquer que le spectre Raman n'a pu être expliqué avec ces orientations et a conduit Mme Marchand à faire une hypothèse différente.

Résultats expérimentaux. — Pour l'étude du monocristal en infrarouge, nous avons taillé cinq lames parallèles à l'axe binaire dont les orientations par rapport à la maille sont indiquées sur la figure 15.

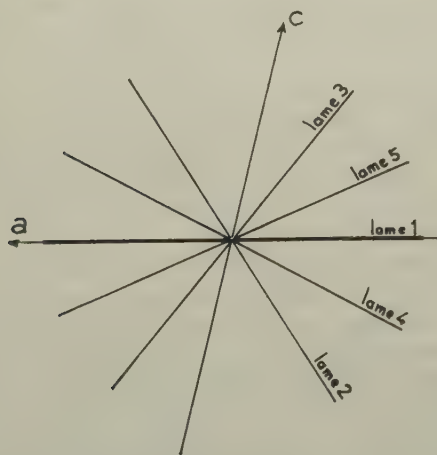


FIG. 15.

Leurs épaisseurs, calculées d'après les indices de réfraction du cristal et les couleurs d'interférences observées entre polaroïdes croisés, étaient de l'ordre de 5 microns.

Parallèlement à l'axe binaire, on observe une seule bande intense, dont le maximum se situe vers $3\,485\text{ cm}^{-1}$.

Perpendiculairement à l'axe binaire, on observe dans la même région une bande à peine plus intense, mais beaucoup plus large et qui comprend au moins deux composantes : l'une a son maximum d'absorption vers $3\,430\text{ cm}^{-1}$, pour l'autre, le maximum d'intensité varie entre $3\,490$ et $3\,535\text{ cm}^{-1}$. La fréquence $3\,490\text{ cm}^{-1}$ est observée dans les orientations pour lesquelles la bande est la plus forte et la fréquence $3\,535\text{ cm}^{-1}$ est observée dans les orientations voisines de celle où la bande disparaît. Il peut s'agir d'une seule bande dont la fréquence varie ou de deux bandes de fréquences voisines, la forte absorption du cristal et le voisinage de la bande à $3\,430\text{ cm}^{-1}$ ne permettent pas de choisir avec certitude ; les courbes obtenues pour des orientations intermédiaires ne montrent pas des minimums assez nets pour qu'on puisse affirmer qu'il y en a deux ou trois, et, *a fortiori*, pour qu'on puisse mesurer avec précision leur fréquence.

La bande à $3\,430\text{ cm}^{-1}$ a son maximum d'intensité entre la lame 2 et la perpendiculaire à la lame 1. La bande à $3\,490\text{ cm}^{-1}$ a son maximum au voisinage de la lame 1, mais un peu vers la lame 4. Les minimums s'observent bien dans les directions perpendiculaires aux précédentes. Au moment de son maximum, la bande à $3\,490\text{ cm}^{-1}$ est nettement plus intense que la bande parallèle à l'axe binaire ; les intensités sont comparables pour les lames 5 et 4.

Interprétation. — Avec le spectrographe que nous avons utilisé, nous n'avons pu étudier les lames dans la région de $1\,900\text{ cm}^{-1}$, mais la petitesse de la distance $O - O$ entre O_1 et O_3 permet de penser qu'il y a bien une liaison hydrogène utilisant l'atome d'hydrogène acide de la molécule d'acide oxalique. Les bandes observées dans la région de $3\,450\text{ cm}^{-1}$ peuvent donc être attribuées aux molécules d'eau. La maille contient quatre molécules d'eau, qui se déduisent les unes des autres par les opérations de symétrie du groupe C_{2h}^5 , c'est-à-dire : axe binaire hélicoïdal, centre, et plan avec glissement. Chacune des vibrations de la molécule d'eau doit donc fournir quatre vibrations de types A_g , A_u , B_g , B_u , les raies g étant observables en Raman, tandis que les bandes u sont observables en infrarouge. On peut donc théoriquement attendre en infrarouge :

1 A_u et 1 B_u dérivées de la vibration ν_1 de la molécule d'eau ;

1 A_u et 1 B_u dérivées de la vibration ν_3 de la molécule d'eau.

Nous avons dit que dans le spectre parallèle à l'axe

binaire nous n'observons qu'une seule bande : cela indique que le moment résultant de ν_1 ou ν_3 , pour une molécule d'eau est perpendiculaire à l'axe binaire. Nous attribuerons la bande observée à ν_3 , d'une part, parce qu'elle a une fréquence voisine de celle de la bande B_u de fréquence plus élevée, et d'autre part, parce que si l'on pense que les liaisons OH de la molécule d'eau sont approximativement dirigées vers les atomes d'oxygène les plus proches, c'est la bissectrice extérieure de l'angle $O_2-O_3-O_2'$ qui fait le plus petit angle avec l'axe binaire. Dans le spectre perpendiculaire à l'axe binaire, nous attribuerons la bande à $3\,430\text{ cm}^{-1}$ à la vibration B_u dérivée de ν_1 et la bande à $3\,490\text{ cm}^{-1}$ à la vibration B_u dérivée de ν_3 . Quant à la fréquence $3\,535\text{ cm}^{-1}$, nous pouvons faire à son sujet deux hypothèses : 1° on peut penser que les lames étudiées ont subi une déshydratation, assez légère pour ne pas être apparente, sous l'influence du rayonnement infrarouge, mais il semble alors que l'acide oxalique non hydraté produit n'aurait pas forcément une structure cristalline régulièrement orientée, alors que la bande en question varie régulièrement d'intensité quand on incline les lames 2 et 3. On pourrait cependant penser que quelques molécules d'eau seulement manquent dans la structure et que la liaison OH acide se replie alors vers l'oxygène doublement lié au carbone, dans une direction à peu près parallèle à l'axe $\vec{a}$ du cristal, prenant ainsi une orientation un peu analogue à celle que proposait Mme Marchand ; mais l'intensité de la bande semble trop forte pour être compatible avec cette explication, car pour que le réseau cristallin subsiste, il faudrait qu'un petit nombre de molécules d'eau seulement soient absentes. 2° On peut penser qu'il s'agit d'une seule bande qui change de fréquence au voisinage de sa disparition, parce qu'à ce moment, les ondes élastiques qui transportent la vibration d'un point à l'autre du cristal se propagent à peu près parallèlement à la direction du moment dipolaire et que la vibration est donc à ce moment, par rapport à ces ondes, longitudinale au lieu d'être transversale. Cette explication pourrait être valable pour la bande en question, mais on peut alors se demander pourquoi l'autre bande ne présente pas le même effet.

Nous allons maintenant calculer l'orientation des liaisons OH de la molécule d'eau en partant des orientations observées pour les maximums d'intensité et des fréquences relevées.

Si ν' et ν'' sont les fréquences des oscillateurs OH séparés, on peut calculer que l'angle $\theta_1 - \theta_3$ (θ_1 est l'angle du moment dipolaire de ν_1 avec la bissectrice intérieure de la molécule d'eau et θ_3 l'angle correspondant pour ν_3) l'angle 2α de la molécule d'eau et les nombres d'ondes sont liés par la relation :

$$\frac{\operatorname{tg} 2\alpha}{\operatorname{tg} (\theta_1 - \theta_3)} = \frac{\nu''^2 - \nu'^2}{\nu_3^2 - \nu_1^2} \quad (2)$$

D'autre part, ν' et ν'' peuvent être calculées en fonction de ν_1 , ν_3 et 2α par les relations inverses de celles que nous avons indiquées au sujet de l'hydroxyde de baryum octohydraté.

On a :

$$(\nu''^2 - \nu'^2)^2 = (\nu_3^2 - \nu_1^2)^2 - \frac{4\mu^2 \cos^2 2\alpha}{M^2 - \mu^2 \cos^2 2\alpha} \nu_1^2 \nu_3^2$$

en portant dans l'équation (2), ν_1 , ν_3 et $\theta_1 - \theta_3$ étant des données expérimentales, 2α reste la seule inconnue et si nous posons pour simplifier l'écriture :

$$\cos^2 2\alpha = x, \quad \operatorname{tg} (\theta_1 - \theta_3) = T, \quad \frac{\nu_1 \nu_3}{\nu_3^2 - \nu_1^2} = N,$$

on obtient l'équation du second degré :

$$\left. \begin{aligned} x^2 \mu^2 (1 + T^2 + 4T^2 N^2) - x(M^2 + \mu^2 + T^2 M^2) \\ + M^2 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

cette équation a des racines réelles si :

$$(M^2 - \mu^2 + T^2 M^2)^2 - 16T^2 N^2 M^2 \mu^2 \geq 0$$

condition qui impose à T en valeur absolue de ne pas être compris entre les deux racines :

$$|T| = \frac{2NM\mu \pm \sqrt{4N^2 M^2 \mu^2 - M^2(M^2 - \mu^2)}}{M^2}$$

sous cette condition, il vient :

$$\begin{aligned} \cos^2 2\alpha = x \\ = \frac{M^2 + \mu^2 + T^2 M^2}{2\mu^2(1 + T^2 + 4T^2 N^2)} \pm \frac{\sqrt{(M^2 - \mu^2 + T^2 M^2)^2 - 16T^2 N^2 M^2 \mu^2}}{2\mu^2(1 + T^2 + 4T^2 N^2)} \end{aligned}$$

Pour l'acide oxalique, nous prendrons $\nu_1 = 3\,430\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 3\,490\text{ cm}^{-1}$; ces valeurs ne sont pas exactement celles qui correspondraient aux vibrations de la molécule d'eau isolée puisqu'il y a couplage, mais on peut penser que le couplage n'est pas très fort, puisque la bande parallèle à l'axe binaire a une fréquence voisine de $3\,490\text{ cm}^{-1}$, et de plus, on peut aussi penser que la différence entre les fréquences observées est encore plus voisine de $\nu_3 - \nu_1$ que les fréquences observées ne le sont de ν_3 ou ν_1 .

Nous allons chercher à évaluer $\theta_1 - \theta_3$.

Pour la vibration symétrique, les cosinus directeurs de la direction du moment dipolaire doivent avoir les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha_1 \text{ compris entre } 0 \text{ et } -0,50 \\ \beta_1 = 0 \\ \gamma_1 \text{ compris entre } -1 \text{ et } -0,866 \end{aligned}$$

pour la vibration antisymétrique :

$$\begin{aligned} \alpha_3 \text{ voisin de } \sqrt{\frac{1}{2}}, \\ |\beta_3| < \sqrt{\frac{1}{2}}, \\ \gamma_3 \text{ très petit positif} \end{aligned}$$

et on a :

$$\cos(\theta_1 - \theta_3) = \alpha_1\alpha_3 + \beta_1\beta_3 + \gamma_1\gamma_3$$

le choix des signes des cosinus directeurs est arbitraire puisqu'on n'a obtenu que des directions, mais les signes des cosinus d'un même groupe sont liés entre eux.

$\cos(\theta_1 - \theta_3)$ est donc en valeur absolue, compris entre 0 et 0,4 environ et si l'on prend les positions suivantes : l'un des maximums à 15° de la lame 2 et l'autre à 5° de la lame 1, on trouve un $|\cos(\theta_1 - \theta_3)|$ voisin de 0,26.

Comparons ces résultats avec la condition imposée à $\theta_1 - \theta_3$ pour que l'équation 3 ait des racines :

On trouve que $\tan(\theta_1 - \theta_3)$ doit être, en valeur absolue, extérieur à l'intervalle 0,149 — 6,686 donc $\theta_1 - \theta_3$ doit être soumis aux conditions :

$\theta_1 - \theta_3 < 8^\circ 30'$ ou $81^\circ 32' < \theta_1 - \theta_3 < 98^\circ 28'$ ou $\theta_1 - \theta_3 > 171^\circ 30'$ et son cosinus doit être en valeur absolue $< 0,14737$ ou $> 0,98902$.

En comparant avec les conditions imposées par l'observation des orientations des maximums, nous voyons qu'il y a compatibilité pour $|\cos(\theta_1 - \theta_3)| < 0,14737$.

L'observation des courbes nous permet de supposer que les vibrations A_u et B_u dérivées de ν_3 ont la même intensité pour des orientations à 25° de la lame 1, cela permet de calculer β_3^2 qu'on trouve égal à 0,45097. Dans ces conditions, les projections des moments dipolaires de la molécule d'eau c'est-à-dire les directions des maximums observés, ne peuvent pas faire entre elles un angle supérieur à $101^\circ 28'$ puisque $\theta_1 - \theta_3$ doit être inférieur ou égal à $98^\circ 28'$.

Comme cette valeur est inférieure à la valeur de $90^\circ + 15^\circ + 5^\circ = 110^\circ$ que nous avons estimée ci-dessus, nous nous placerons à la limite en prenant $\theta_1 - \theta_3 = 98^\circ 28'$.

$\cos^2 2\alpha$ est alors la racine double de l'équation 3 :

$$\cos^2 2\alpha = \frac{M^2 + \mu^2 + T^2 M^2}{2\mu^2(1 + T^2 + 4T^2 N^2)}$$

on trouve :

$$|\cos^2 2\alpha| = 0,04376$$

d'où :

$$|\cos 2\alpha| = 0,2092$$

et, en choisissant la racine négative :

$$2\alpha = 102^\circ \quad (\text{à } 4'5 \text{ près})$$

Nous pouvons alors calculer ν' , ν'' , θ_1 et θ_3

On trouve :

$$\begin{aligned} \nu' &= 3\,439 \text{ cm}^{-1} & \theta_1 &= 26^\circ 5' \\ \nu'' &= 3\,481 \text{ cm}^{-1} & \theta_3 &= -71^\circ \end{aligned}$$

ces résultats peuvent se schématiser en représentant la molécule d'eau sur la figure 16.

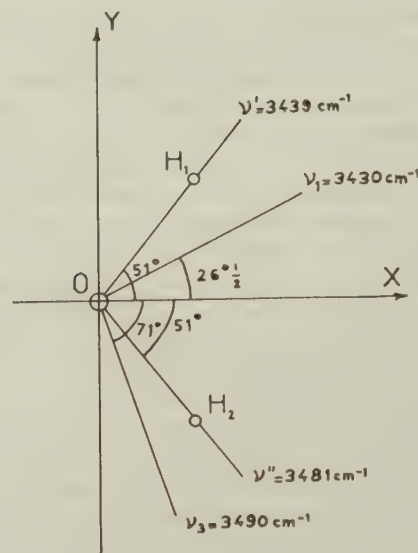


FIG. 16.

Pour calculer les cosinus directeurs des directions OH, il faut préciser les orientations que nous prenons pour les maximums d'intensité ; nous estimons que pour avoir un angle de $101^\circ 28'$, on peut prendre : un angle de 20° entre la direction du maximum de la bande $3\,430 \text{ cm}^{-1}$ et la lame 2, et un angle de $1^\circ 28'$ entre la direction du maximum de la bande $3\,490 \text{ cm}^{-1}$ et la lame 1.

On a alors :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -0,174 & \alpha_3 &= 0,741 \\ \beta_1 &= 0 & \beta_3 &= -0,672 \\ \gamma_1 &= -0,985 & \gamma_3 &= 0,019 \end{aligned}$$

on trouve alors comme cosinus directeurs des directions OH :

$$\begin{aligned} \alpha_{H_1} &= -0,458 & \alpha_{H_2} &= 0,668 \\ \beta_{H_1} &= 0,282 & \beta_{H_2} &= -0,663 \\ \gamma_{H_1} &= -0,843 & \gamma_{H_2} &= -0,338. \end{aligned}$$

Pour les directions de $O_3 - O_2$ et $O_3 - O_2'$, on trouve les cosinus directeurs suivants (d'après les coordonnées) :

$$\begin{aligned} O_3 - O_2' & \begin{cases} \alpha = -0,442 \\ \beta = 0,227 \\ \gamma = -0,868 \end{cases} & O_3 - O_2 & \begin{cases} \alpha = 0,660 \\ \beta = -0,484 \\ \gamma = -0,574 \end{cases} \end{aligned}$$

On voit que le premier atome d'hydrogène est presque sur la droite O — O (l'angle des deux directions est de $3^\circ 5'$) alors que le second est nettement à côté (angle de 17°). Ceci s'accorde avec les fréquences ν' et ν'' attribuées aux oscillateurs OH séparés qui diffèrent de 42 cm^{-1} bien que les distances O — O soient très peu différentes.

L'orientation ainsi calculée est assez peu différente des orientations proposées par Itoh, par Garrett et par Pringle.

CHAPITRE VII

SACCHAROSE $C_{12}H_{22}O_{11}$

Le saccharose cristallise dans le système monoclinique ; sa structure a été étudiée aux rayons X par Beevers, MacDonald, Robertson et Stern (2). Il appartient au groupe spatial P_{2_1} ou C_2^2 . Les dimensions de la maille sont : $a = 10,89 \text{ \AA}$, $b = 8,69 \text{ \AA}$, $c = 7,77 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ$. La maille contient deux molécules qui se déduisent l'une de l'autre par rotation autour de l'axe binaire hélicoïdal. Nous avons calculé les coordonnées des atomes dans un système d'axes rectangulaires, à partir des paramètres donnés par les auteurs ci-dessus. Elles sont données dans le tableau V.

TABLEAU V

	Molécule 1			Molécule 2		
	X	Y	Z	X	Y	Z
C_1	2,44	3,11	3,73	6,70	7,46	3,85
O_1	1,28	2,89	2,97	7,87	7,24	4,60
C_2	2,18	4,13	4,72	6,96	8,47	2,85
O_2	1,14	3,69	5,75	8,00	8,04	1,82
C_3	2,12	5,65	4,19	7,93	1,30	3,38
O_3	2,14	6,23	5,32	7,00	1,89	2,26
C_4	3,29	5,65	3,20	5,85	1,30	4,38
O_4	3,17	6,88	2,57	5,98	2,54	5,00
C_5	3,46	4,55	2,17	5,68	0,21	5,41
O_5	3,52	3,48	2,80	5,62	7,82	4,77
C_6	4,68	5,28	1,36	4,46	0,94	6,21
O_6	5,78	4,93	2,11	3,37	0,58	5,47
C_1'	0,11	1,23	4,12	9,04	5,58	3,45
O_1'	-0,65	2,46	4,78	9,79	6,80	2,79
C_2'	0,77	1,45	2,82	8,37	5,80	4,75
O_2'	1,74	0,44	2,42	7,40	4,78	5,15
C_3'	-0,20	1,37	1,62	9,43	5,72	5,95
O_3'	9,78	2,61	1,55	-0,64	6,95	6,02
C_4'	0,66	1,23	0,42	8,48	5,58	7,15
O_4'	9,05	0,72	6,94	0,09	5,07	0,63
C_5'	1,61	0,07	0,98	7,53	4,42	6,59
C_6'	2,98	8,62	0,42	6,16	4,27	7,15
O_6'	3,47	1,16	0,30	5,67	5,51	7,28

M. Beevers (communication privée) estime que la précision de cette détermination de structure est assez faible.

Le spectre de diffusion Raman a été étudié par Kishore et Padmanabhan (18). En plus d'un grand nombre de raies de basse fréquence, les auteurs ont trouvé 10 raies très rapprochées (de $2\ 885$ à $2\ 996 \text{ cm}^{-1}$) attribuées aux vibrations d'allongement CH, et quatre raies à $3\ 342$, $3\ 392$, $3\ 427$ et $3\ 548 \text{ cm}^{-1}$, attribuées aux vibrations d'allongement OH.

En infrarouge, Ellis et Bath (12) ont fait quelques mesures sur les harmoniques des vibrations OH.

Étude de l'absorption infrarouge. — Nous avons taillé trois lames parallèles à l'axe binaire et à 60° l'une de l'autre, la première étant perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ de la maille. Le saccharose étant très biréfringent, nous avons pu suivre avec précision l'aminçissement des lames et évaluer leurs épaisseurs à l'aide d'un quartz compensateur. Les courbes d'absorption que nous avons utilisées correspondaient à des épaisseurs qui étaient respectivement pour les trois lames de 8μ , 4μ et $3,5 \mu$ environ ; on a pu poursuivre l'aminçissement des mêmes lames et diminuer encore leurs épaisseurs de 1 à 2μ , mais la surface utilisable ayant alors trop diminué, les courbes obtenues n'étaient pas plus précises.

Les bandes que nous avons observées sont relevées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Parallèlement à b	Perpendiculairement à b
$3\ 567 \text{ cm}^{-1}$, fine, forte	$3\ 570 \text{ cm}^{-1}$, très faible
	$3\ 420 \text{ cm}^{-1}$, forte
$3\ 395 \text{ cm}^{-1}$, forte	$3\ 385 \text{ cm}^{-1}$, forte
$3\ 345 \text{ cm}^{-1}$, forte	$3\ 345 \text{ cm}^{-1}$, forte
	$3\ 325 \text{ cm}^{-1}$, forte
$3\ 245 \text{ cm}^{-1}$, large, faible	$3\ 250 \text{ cm}^{-1}$, moyenne

La figure 17 indique les positions relatives (dans le plan (a, c)) des axes de la maille, des lignes neutres, des axes optiques, des directions des lames et des directions des maximums d'absorption.

Interprétation. — Nous pouvons déjà remarquer que la plupart des bandes ont leur maximum d'intensité entre la lame 2 et la lame 3 ; cela est en bon accord avec le fait qu'il existe un plan de clivage facile suivant les faces (a) du cristal, c'est-à-dire parallèlement au plan des axes $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

La molécule contient 8 groupements OH. Comme la maille contient deux molécules, il existe 8 oscillations de type A et 8 oscillations de type B correspondant aux vibrations d'allongement OH. Les deux types d'oscillations sont actifs en infrarouge et en Raman.

On observe ici 4 bandes de type A et 6 bandes de type B. Les nombres d'ondes des bandes de type A se retrouvent à quelques cm^{-1} près, dans les nombres d'ondes des bandes de type B. On peut donc supposer,

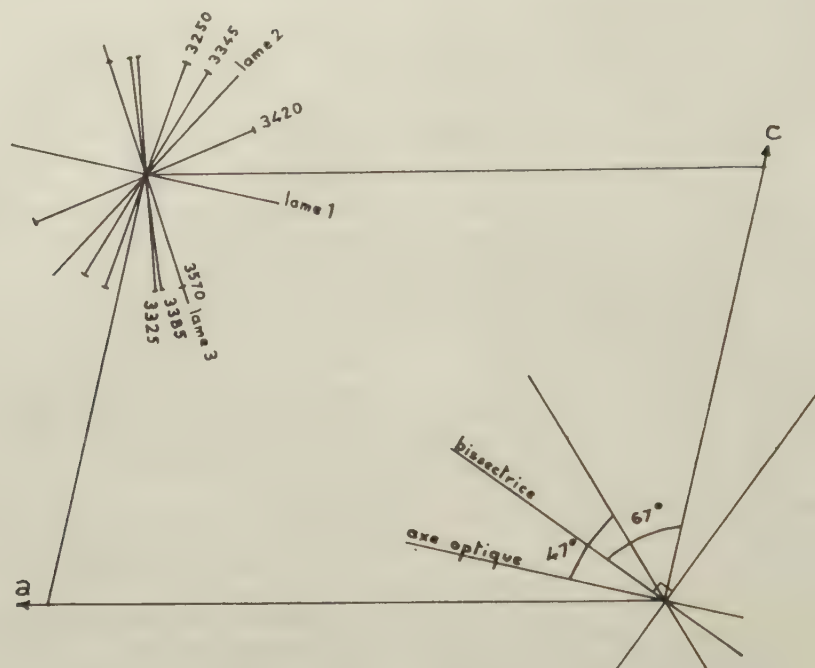


FIG. 17.

ou bien qu'il y a dégénérescence accidentelle et que plusieurs OH correspondent à des oscillations de même fréquence, ou bien que deux des OH ne donnent pas de bandes dans cette région.

Pour faire l'attribution des bandes, nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons étudié séparément l'entourage de chacun des 8 groupements OH en calculant les distances des atomes d'oxygène proches susceptibles d'attirer l'atome d'hydrogène et nous avons calculé les cosinus directeurs des directions O—O. Nous avons aussi calculé l'angle de cette direction O—O avec la direction C—O, afin de voir si l'angle $\widehat{COH}$ qu'on obtiendrait aurait une valeur acceptable.

Pour chaque groupement OH, nous avons alors passé en revue les 6 bandes d'absorption et cherché si l'attribution de chacune d'elles était explicable. Nous avons ainsi obtenu le tableau ci-contre dans lequel les cases barrées indiquent les attributions qui semblent inexplicables, les points d'interrogation les attributions douteuses, et les autres cases les attributions explicables, les indications Bien ou Assez Bien montrant les attributions les plus satisfaisantes.

Suivant que nous faisons l'une ou l'autre des deux hypothèses relatives aux deux bandes manquantes, nous proposons donc les attributions suivantes :

1^o Si nous admettons qu'il y a dégénérescence accidentelle, nous supposons que cette dégénérescence porte sur les bandes $3\,325\text{ cm}^{-1}$ et $3\,345\text{ cm}^{-1}$ qui sont

TABLEAU VII

	3 250	3 325	3 345	3385-95	3 420	3 570
OH ₁	X	X		B	X	X
OH ₂	X	X		X	B	X
OH ₃		X		X	X	X
OH ₄	?				?	?
OH ₅	?	X		X	?	
OH ₆	X	?	AB	?		?
OH ₇	?				X	
OH ₈		X	AB		X	X

larges et intenses. En employant les cases B et AB et en évitant d'employer les cases douteuses, il n'y a

alors qu'une seule manière de répartir les bandes entre les 8 OH :

La bande $3\,250\text{ cm}^{-1}$ serait attribuée à OH_4 , l'atome d'hydrogène étant attiré par O_3 distant de $3,01\text{ \AA}$ et par O_2' distant de $2,66\text{ \AA}$.

La bande $3\,325\text{ cm}^{-1}$ serait attribuée à OH_6 et à $\text{OH}_{1'}$, le premier atome d'hydrogène étant attiré par O_2' ($d = 3,45\text{ \AA}$), O_4 ($d = 3,76\text{ \AA}$) et O_5 ($d = 3,94\text{ \AA}$) de la seconde molécule et l'atome d'hydrogène de $\text{OH}_{4'}$ attiré par les atomes O_1 et $\text{O}_{1'}$ de molécules appartenant à des mailles voisines et distants de $3,40$ et $3,02\text{ \AA}$.

La bande $3\,345\text{ cm}^{-1}$ serait attribuée à $\text{OH}_{3'}$ et à OH_6' , $\text{H}_{3'}$ étant attiré par O_4' d'une autre molécule distant de $2,89\text{ \AA}$ et $\text{H}_{6'}$ étant attiré par O_6 d'une autre molécule distant de $2,97\text{ \AA}$.

La bande $3\,385\text{--}95\text{ cm}^{-1}$ serait attribuée à OH_3 , dont l'atome d'hydrogène serait attiré par O_6' d'une molécule voisine, distant de $3,34\text{ \AA}$.

La bande $3\,420\text{ cm}^{-1}$ serait attribuée à OH_3 dont l'atome d'hydrogène serait attiré par O_3' d'une autre molécule, distant de $2,96\text{ \AA}$ et un peu par O_3 de la même molécule, distant seulement de $2,76\text{ \AA}$, mais situé de telle manière que l'angle $\text{C}_3\text{--}\widehat{\text{O}_3\text{--}}\text{O}_2$ soit trop petit pour que l'atome d'hydrogène soit sur $\text{O}_3\text{--}\text{O}_2$.

Enfin, la bande $3\,570\text{ cm}^{-1}$ serait attribuée à $\text{OH}_{1'}$, dont l'atome d'hydrogène serait attiré par $\text{O}_{1'}$ d'une autre molécule, distant de $4,80\text{ \AA}$, ce qui donnerait

liaisons hydrogène de fréquences plus basses, dont les bandes seraient masquées, peut-être par les bandes dues aux vibrations des CH du saccharose et de la colle autour de $2\,900\text{ cm}^{-1}$.

Dans la structure proposée aux rayons X, on trouve deux distances très courtes : $\text{O}_2\text{--}\text{O}_{1'}$ qui est égale à $2,38\text{ \AA}$ et $\text{O}_4\text{--}\text{O}_2'$ qui est égale à $2,66\text{ \AA}$. La première est même plus courte que les plus courtes liaisons hydrogène connues ; on peut penser que les inexactitudes sur les positions des atomes d'oxygène sont responsables de cette petitesse excessive, mais que la distance est cependant assez faible.

Nous pouvons donc supprimer, dans les attributions des 6 bandes, l'oxhydrile OH_4 et l'un des deux oxhydriles OH_2 et $\text{OH}_{1'}$; les attributions semblent meilleures en supprimant $\text{OH}_{1'}$ et on a alors une seule répartition qui est la suivante :

Comme dans la première hypothèse, on attribue la bande $3\,325\text{ cm}^{-1}$ à OH_6 , la bande $3\,345\text{ cm}^{-1}$ à $\text{OH}_{3'}$, la bande $3\,385\text{--}95\text{ cm}^{-1}$ à OH_2 et la bande $3\,420\text{ cm}^{-1}$ à OH_3 ; mais on attribue la bande $3\,250\text{ cm}^{-1}$ à OH_6' , l'atome d'hydrogène étant attiré par O_5 et O_2' de la même molécule, distants respectivement de $3,41$ et $2,84\text{ \AA}$; et on attribue la bande $3\,570\text{ cm}^{-1}$ à $\text{OH}_{4'}$, qui s'orienterait vers le $\text{O}_{4'}$ d'une autre molécule, distant de $4,53\text{ \AA}$.

Les figures 18 a et b montrent les deux hypothèses présentées.

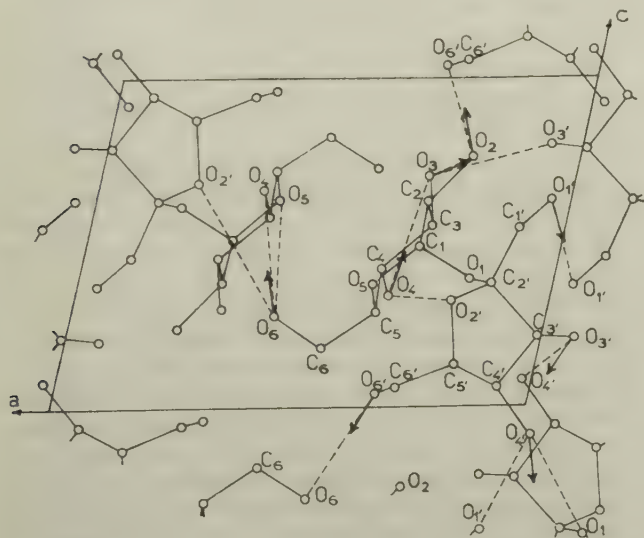


FIG. 18 a.

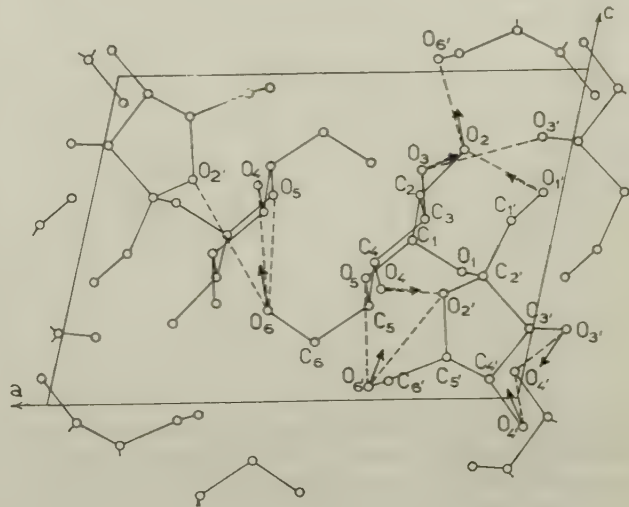


FIG. 18 b.

un OH presque libre et expliquerait la valeur élevée du nombre d'ondes.

2° Dans la seconde hypothèse, nous supposons que deux des OH ne donnent pas de bandes dans la région étudiée ; nous pouvons penser que nous avons deux

Pour le saccharose, les courbes obtenues en infra-rouge sont assez précises, mais nous avons deux autres sources d'incertitudes : 1° la structure aux rayons X n'étant pas très sûre, il se peut que certaines distances et certaines orientations soient notablement différentes

de celles que nous avons calculées ; 2° il ne semble pas que les atomes d'hydrogène soient attirés par un seul atome d'oxygène, et il est plus difficile de déterminer

la résultante de plusieurs attractions que de trouver une attraction prépondérante.

CHAPITRE VIII

ISODULCITE OU *d*-RHAMNOSE MONOHYDRATÉ $C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$

La structure de l'isodulcité n'a pas encore été déterminée, Cox (5) a seulement trouvé les dimensions de la maille et le groupe spatial. On a $a = 7,96 \text{ \AA}$, $b = 7,95 \text{ \AA}$, $c = 6,71 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 25'$; le groupe spatial est $C_2^2 - P_2$, et la maille contient deux molécules.

Etude infrarouge. — Nous avons taillé trois lames parallèles à l'axe binaire et orientées par rapport à la maille suivant les directions indiquées sur la figure 19.

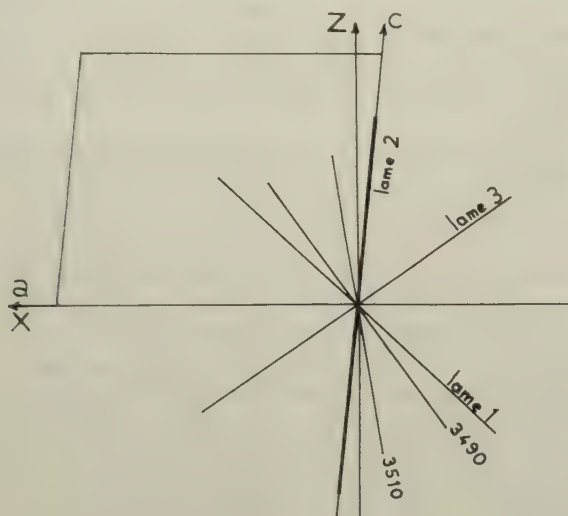


FIG. 19.

Elles ont pu être amincies jusqu'à des épaisseurs de quelques microns ; malgré cela, les spectres obtenus sont assez difficiles à interpréter.

On observe :

parallèlement à l'axe binaire, deux bandes fortes vers $3\,280$ et $3\,370 \text{ cm}^{-1}$, la première étant plus forte que la seconde ;

perpendiculairement à l'axe binaire, deux bandes fines et intenses vers $3\,490$ et $3\,510 \text{ cm}^{-1}$; elles s'éteignent chacune leur tour au voisinage de la lame 3 et les directions de leurs maximums sont indiquées sur la figure. On observe aussi une bande très intense

vers $3\,275 \text{ cm}^{-1}$; peut-être y a-t-il plusieurs bandes de nombres d'ondes très voisins à cet endroit, car on ne trouve pas d'orientations pour lesquelles l'intensité de cette bande diminue de façon appréciable. Enfin, vers $3\,300$ - $3\,400 \text{ cm}^{-1}$, on observe des variations d'intensité qui ne correspondent pas à des minimums des courbes, mais seulement à des épaulements ou à des variations globales d'intensité dans l'intervalle compris entre les deux régions de forte absorption.

Etude en diffusion. — On observe quatre raies fines à $2\,890$, $2\,930$, $2\,970$ et $2\,990 \text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux vibrations CH, et dont les équivalents en infrarouge n'avaient pas pu être observés commodément à cause des bandes d'absorption de la colle. Dans le domaine des vibrations OH, on n'observe qu'une seule raie nette à $3\,478 \text{ cm}^{-1}$, de type A ; des bandes très faibles de fréquences plus basses ont été aperçues sur un cliché, mais n'ont pu être repérées.

Interprétation. — Ne connaissant pas la structure, il est évidemment difficile de faire des hypothèses et de tirer des conclusions.

L'isodulcité possède quatre oxhydriles alcooliques et une molécule d'eau. On peut donc attendre théoriquement 6 vibrations de type A et 6 vibrations de type B qui sont en principe toutes actives en absorption et en diffusion.

Deux des oxhydriles sont vraisemblablement responsables des bandes infrarouges à $3\,490$ et $3\,510 \text{ cm}^{-1}$, de type B et de la raie Raman de type A à $3\,478 \text{ cm}^{-1}$. Si nous plaçons l'un des oxhydriles dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire et dans la direction du maximum de la bande infrarouge à $3\,510 \text{ cm}^{-1}$, il est normal que la vibration A correspondante n'apparaisse pas dans le spectre infrarouge parallèle à l'axe binaire ; mais cette vibration peut cependant donner une raie Raman et la polarisation de la raie Raman à $3\,478 \text{ cm}^{-1}$ s'accorde assez bien avec l'orientation proposée, car cette raie a un ϵ_{zz} grand et un ϵ_{xx} petit, les autres coefficients étant très petits ou nuls ; mais un écart de 30 cm^{-1} dû au couplage est un peu grand. Il est normal aussi que la vibration de type B ne donne pas de raie Raman, car si les hydroxyles sont perpendiculaires à l'axe binaire, ils admettent dans le cristal un centre de symé-

trie (bien que l'entourage dans lequel ils sont placés n'en admette pas) et leurs vibrations antisymétriques ne doivent donc pas apparaître en Raman.

Quant aux autres groupes hydroxyles et aux molécules d'eau, on peut penser que leurs fréquences de vibration sont trop rapprochées et les bandes trop intenses et trop

larges pour qu'on puisse faire des hypothèses sur leurs orientations. On peut penser qu'il y a des liaisons par hydrogène.

Il semble que, même si la structure était connue, le spectre serait assez difficile à interpréter, car les bandes sont mal séparées les unes des autres.

CHAPITRE IX

SULFATE DE LITHIUM MONOHYDRATÉ $\text{SO}_4\text{Li}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La structure du sulfate de lithium monohydraté, étudiée d'abord par Ziegler (37) a été redéterminée par Larson et Helmholtz (20). Le cristal appartient au groupe $C_2^2 - P_2$; les dimensions de la maille sont $a = 5,430 \text{ \AA}$, $b = 4,836 \text{ \AA}$, $c = 8,140 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 14'$ et elle contient deux molécules.

La molécule d'eau a fait l'objet de plusieurs travaux :

La diffusion Raman a été étudiée à température ordinaire par Mme Vassas-Dubuisson (33). Dans la région des vibrations d'allongement OH, elle trouve 6 raies auxquelles elle donne les attributions suivantes :

3 210 cm^{-1} , faible, harmonique de la vibration de déformation ν_2 .

3 310 cm^{-1} combinaison de ν_1 avec une vibration du réseau,

3 442 cm^{-1} composante de type A intense de la vibration ν_1 ,

3 459 cm^{-1} composante de type B moins intense de la vibration ν_1 ,

3 535 cm^{-1} vibration ν_3 ,

3 620 cm^{-1} combinaison de ν_1 avec une vibration du réseau.

Les tableaux d'intensité des tenseurs relatifs à ces raies n'ont pas permis d'orienter la molécule d'eau.

Mme Weil-Marchand a étudié le spectre Raman à -120°C . Les raies obtenues, nettes et fines, lui permettent de faire une hypothèse sur la position des molécules d'eau, mais leurs fréquences (3 416, 3 463 et 3 504 cm^{-1}) sont très différentes des fréquences trouvées à température ordinaire, ce qui permet de penser que l'eau n'a pas la même position aux deux températures.

La molécule d'eau a également été étudiée par la méthode de la résonance magnétique nucléaire par Pake (26), Soutif et Ayant (31) et par Murakami et Hirahara (23). Les auteurs des deux premiers travaux trouvent que la direction H—H est à peu près perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$ et fait un angle de 45° environ avec l'axe $\vec{b}$. Les auteurs de la troisième étude trouvent des résultats légèrement différents.

Etude infrarouge. — Nous avons taillé trois lames parallèles à l'axe binaire, à 60° l'une de l'autre, leur épaisseur était un peu supérieure à 0,01 mm.

Nous avons trouvé deux bandes très faibles vers 3 200 et 3 300 cm^{-1} ; une bande forte et large vers 3 460 cm^{-1} , plus intense perpendiculairement à l'axe binaire (composante de type B) et dont le maximum d'intensité est à 45° environ de l'axe $\vec{a}$ dans l'angle aigu des axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$; une bande assez forte vers 3 535 cm^{-1} dont la composante de type A est la plus intense et dont la composante de type B est maximale dans une direction approximativement perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$; enfin une bande vers 3 620 cm^{-1} d'intensité moyenne, plus intense parallèlement à l'axe binaire et dont le maximum d'intensité dans la direction perpendiculaire

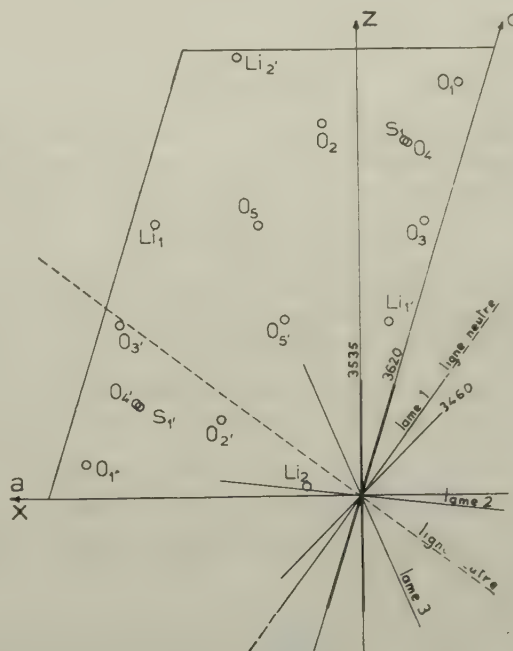


FIG. 20.

est orienté à peu près dans la direction de l'axe $\vec{c}$.

Nous indiquons sur la figure 20 la projection de la maille sur le plan (010) et les directions remarquables.

Interprétation. — Nous avons constaté que les nombres d'ondes des bandes observées en infrarouge étaient à peu de chose près les mêmes que ceux qu'avait mesurés Mme Vassas-Dubuisson en Raman. Toutefois, nous n'avons pas pu voir de différence entre les nombres d'ondes des composantes A et B de la bande à $3\,460\text{ cm}^{-1}$. Nous avons admis l'attribution des bandes faite par cet auteur et avons cherché à trouver l'orientation de la molécule d'eau en prenant $\nu_1 = 3\,460\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 3\,535\text{ cm}^{-1}$.

Nous avons donc cherché à évaluer les cosinus directeurs des directions suivant lesquelles varie le moment électrique dans les vibrations symétrique et anti-symétrique.

Pour ν_1 les cosinus directeurs suivant X et Z doivent être égaux et de signes contraires et le carré du cosinus directeur suivant Y doit être inférieur à 1/2. L'observation des courbes permet de penser que la projection sur le plan $\vec{a}, \vec{c}$ est égale à la projection sur l'axe $\vec{b}$ pour des orientations faisant une trentaine de degrés avec la direction du maximum; cela correspond aux cosinus directeurs : $-0,55, \pm 0,63, 0,55$.

Pour ν_3 nous avons évalué l'intensité de l'absorption parallèlement à l'axe binaire à 1 fois 1/2 l'intensité maximale dans le plan perpendiculaire, ce qui nous a donné les cosinus directeurs : $0, \pm 0,77, 0,64$.

On trouve un angle de grandeur acceptable entre ces deux directions, à la condition de prendre des signes contraires pour les cosinus directeurs suivant Y. On a alors :

$$\theta_1 - \theta_3 = 97^\circ 39',$$

la tangente de cet angle est $-7,4451$; étant donné la manière approximative avec laquelle nous avons évalué les cosinus directeurs, nous pouvons prendre :

$$|\operatorname{tg}(\theta_1 - \theta_3)| = 7,5.$$

En effectuant les calculs suivant la même méthode que pour l'acide oxalique, nous trouvons deux valeurs pour l'angle de la molécule d'eau :

$$2\alpha = 98^\circ 16' \quad \text{ou} \quad 2\alpha = 109^\circ 36'.$$

Si $2\alpha = 98^\circ 16'$, on trouve :

$$\begin{array}{ll} \nu' = 3\,463,1\text{ cm}^{-1} & \theta_1 = 36^\circ 57' \\ \nu'' = 3\,531,9\text{ cm}^{-1} & \theta_3 = -60^\circ 11' \end{array}$$

les cosinus directeurs des directions OH correspondantes sont alors :

$$\begin{array}{ll} \text{1er OH} \begin{bmatrix} -0,52 \\ 0,76 \\ -0,39 \end{bmatrix} & \text{2e OH} \begin{bmatrix} -0,11 \\ -0,65 \\ 0,75 \end{bmatrix} \end{array}$$

Si $2\alpha = 109^\circ 36'$:

$$\begin{array}{ll} \nu' = 3\,483,6\text{ cm}^{-1} & \theta_1 = 15^\circ 05' \\ \nu'' = 3\,511,7\text{ cm}^{-1} & \theta_3 = -82^\circ 03' \end{array}$$

et on trouve comme cosinus directeurs :

$$\begin{array}{ll} \text{1er OH} \begin{bmatrix} -0,38 \\ 0,92 \\ -0,02 \end{bmatrix} & \text{2e OH} \begin{bmatrix} -0,26 \\ -0,44 \\ 0,86 \end{bmatrix} \end{array}$$

Ni dans un cas ni dans l'autre, les directions trouvées pour les OH ne correspondent à des attractions par des atomes proches, en particulier, on ne retrouve pas la direction du voisin le plus proche ($d = 2,87\text{ Å}$), direction dont les cosinus directeurs sont $-0,388, 0,691, 0,610$.

Le résultat peu satisfaisant de cette méthode vient peut-être de ce que les données infrarouges ne sont pas assez précises, en particulier les évaluations relatives des projections sur l'axe binaire et dans le plan perpendiculaire.

Nous avons donc procédé d'une autre manière :

Lors d'une première étude de l'absorption infrarouge du sulfate de lithium (11), nous avons émis l'hypothèse que le 1er OH s'orientait vers l'atome d'oxygène le plus proche et que le second s'orientait dans une direction faisant l'angle de 109° avec le premier et de 109° avec la direction O — Li. Nous avons repris une idée analogue en choisissant des angles de 105° au lieu de 109° . Nous avons construit graphiquement les deux directions correspondantes et nous avons calculé que pour $2\alpha = 105^\circ$, on a :

$$\begin{array}{ll} \nu' = 3\,471,4\text{ cm}^{-1} & \theta_1 = 27^\circ 36' \\ \nu'' = 3\,523,8\text{ cm}^{-1} & \theta_3 = -72^\circ 23' \end{array}$$

L'une des deux directions se trouve à peu près dans le plan des O_5 et O_6 , et les cosinus directeurs du 2e OH sont $-0,25, 0,31, -0,92$.

Les cosinus directeurs des directions des vibrations ν_1 et ν_3 sont alors :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } \nu_1 \begin{bmatrix} -0,52 \\ 0,83 \\ 0,21 \end{bmatrix} & \text{pour } \nu_3 \begin{bmatrix} -0,15 \\ 0,09 \\ -0,98 \end{bmatrix} \end{array}$$

L'autre direction se trouve dans le plan parallèle à l'axe binaire contenant déjà O_5 et O_2 ; l'atome d'hydrogène serait ainsi attiré par l'atome d'oxygène O_2 de la maille au-dessous qui est distant de $3,53\text{ Å}$, mais les atomes O — H — O ne sont pas exactement alignés, car l'attraction est trop faible pour modifier l'angle normal de la molécule d'eau. Les cosinus directeurs du 2e OH sont dans ce cas : $-0,26, -0,87, 0,41$, et les cosinus directeurs des directions des vibrations sont :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } \nu_1 \begin{bmatrix} -0,51 \\ 0,32 \\ 0,81 \end{bmatrix} & \text{pour } \nu_3 \begin{bmatrix} -0,16 \\ -0,95 \\ 0,28 \end{bmatrix} \end{array}$$

Dans un cas comme dans l'autre, les directions des vibrations ν_1 et ν_3 ne correspondent pas avec les résultats de l'infrarouge, mais on voit qu'elles sont de part et d'autre des directions trouvées en infrarouge. Nous avons donc pensé qu'il était possible de supposer qu'une partie des molécules sont orientées dans l'une des directions et l'autre fraction dans l'autre direction. La disposition des molécules des deux sortes pourrait être régulière (la maille élémentaire, pour les hydrogènes, étant une maille multiple de la maille élémentaire précédemment considérée) ou bien irrégulière, l'agitation thermique étant responsable des changements d'orientation des molécules d'eau.

Si l'on suppose que le nombre de molécules dans les deux orientations est le même, on trouve dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire, des orientations résultantes très voisines des orientations infrarouges (écarts de 3° et 4°) et les intensités parallèlement à l'axe binaire seraient de 0,67 pour ν_1 et de 0,86 pour ν_3 des intensités maximales dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire, ce qui est un peu différent de ce qu'on avait évalué, mais à la rigueur acceptable.

On peut faire deux objections à cette hypothèse : 1^o elle postule qu'il y a pratiquement dégénérescence accidentelle pour les deux sortes de molécules d'eau, bien que, dans le cas où le 2^e OH est dans le plan des O_5 et O_5' , l'atome d'hydrogène devrait, semble-t-il, être plus fortement attiré que dans l'autre ; 2^o dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire, l'intensité des bandes ne devrait pas s'annuler puisque les minimums correspondant aux deux familles ne sont pas confondus en orientation, or, pour certaines orientations, elles ne sont pas perceptibles.

Nous avons essayé une troisième méthode :

Nous avons supposé que le premier OH était bien attiré par l'atome d'hydrogène le plus proche. Quant au second, nous ne pouvons pas supposer qu'il se dirige

exactement vers l'un des atomes O_5' , dont la distance n'est pourtant que de 2,94 Å, car l'angle de la molécule d'eau serait trop petit ($73^\circ 5'$) dans un cas et trop grand (148°) dans l'autre, mais nous pouvons cependant supposer qu'il est attiré par ces deux atomes et prend par conséquent une position telle que la direction OH soit voisine du plan des O_5 et O_5' .

Nous avons procédé par tâtonnements, en faisant une hypothèse sur la direction de OH d'après laquelle on évaluait 2α et on calculait θ_1 et θ_3 . On construisait alors graphiquement les directions des vibrations de ν_1 et ν_3 .

Nous nous sommes arrêtée à l'hypothèse suivante :

$$2\alpha = 100^\circ \quad 2^\circ \text{ OH} \quad \begin{cases} -0,11 \\ 0,47 \\ -0,88 \end{cases}$$

on a alors :

$$\begin{aligned} \nu' &= 3\,464,6 \text{ cm}^{-1} & \theta_1 &= 34^\circ 57' \\ \nu'' &= 3\,530,4 \text{ cm}^{-1} & \theta_3 &= -63^\circ 19' \end{aligned}$$

les cosinus directeurs des directions des moments des vibrations ν_1 et ν_3 sont alors :

$$\text{pour } \nu_1 \quad \begin{cases} -0,42 \\ 0,83 \\ 0,37 \end{cases} \quad \text{pour } \nu_3 \quad \begin{cases} -0,01 \\ 0,28 \\ -0,96 \end{cases}$$

Dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire, les directions trouvées sont satisfaisantes : pour ν_1 on a un angle de 41° avec $\vec{a}$ et pour ν_3 un angle voisin de 90° ; mais les cosinus directeurs suivant $\vec{b}$ sont un peu trop éloignés de ceux qu'on avait évalués. L'angle du 2^e OH avec la direction O — Li est de $97^\circ 28'$.

Dans aucune des hypothèses que nous avons faites, nous ne retrouvons l'orientation $\vec{\xi}$ H — H trouvée par Soutif et Ayant par la résonance magnétique protonique.

CONCLUSIONS

A la fin de ce travail, nous pouvons tirer deux sortes de conclusions : les unes seront relatives aux résultats que nous avons obtenus, les autres à la méthode que nous avons employée.

Résultats obtenus :

Bien que notre étude ne porte pas sur un très grand nombre de corps, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1^o Dans les trois hydroxydes étudiés, les oxydriles basiques se placent en chaînes.

2^o Les oxydriles alcooliques donnent des bandes assez

fines, il semble qu'ils donnent lieu à des liaisons courbées ou bifurquées.

3^o L'eau, et plus encore, les acides donnent des bandes larges qui sont souvent difficiles à interpréter.

Méthode employée :

La première constatation que nous pouvons faire est que la méthode demande pour être fructueuse un certain nombre de conditions.

1^o Il faut que le corps ait déjà été étudié aux rayons X ; sinon, il est très rare qu'on puisse tirer quelque chose du spectre infrarouge et de l'effet Raman seuls, les résultats

obtenus servant plus souvent à vérifier des hypothèses sur les positions qu'à les calculer a priori (Dans le cas de l'acide oxalique, on a pu cependant calculer la position de la molécule d'eau sans s'occuper de la structure, mais la structure permettait de choisir les sens les plus vraisemblables sur les directions trouvées. L'isodulcite donne un exemple d'échec d'interprétation dû au manque de données sur la structure).

2° La méthode s'applique principalement aux cristaux monocliniques. Les cristaux tricliniques demanderaient la taille d'un trop grand nombre de lames et lorsque la symétrie est plus élevée, l'interprétation est beaucoup moins directe sauf dans le cas particulier où les liaisons sont parallèles à l'un des axes de symétrie (cas de l'oxyhydrile basique de la strontiane octohydratée).

3° Il faut pouvoir obtenir de gros monocristaux, car, en absorption, il faut partir de lames suffisamment grandes pour que l'effritement dû à l'amincissement ne réduise pas trop leur surface ; et en diffusion, le phénomène est d'autant plus intense que le cristal est plus grand.

4° Il faut que le cristal supporte l'amincissement ; un cristal très déliquescent ou efflorescent serait très difficile à obtenir en lames d'un centième de millimètre d'épaisseur.

A ces conditions, s'en ajoutent d'autres qui sont relatives aux spectres eux-mêmes :

1° Il faut que les bandes soient séparables les unes des

autres et, par conséquent, d'autant plus fines qu'elles sont plus nombreuses et plus rapprochées ; le saccharose fournit à cet égard un exemple remarquable.

2° Les dégénérescences accidentelles rendent l'interprétation plus difficile ; par contre certaines positions particulières des moments électriques la facilitent ; exemple : dans le cas de l'acide oxalique, le moment de la vibration symétrique était perpendiculaire à l'axe binaire et de plus, une condition de résolution de l'équation permettait de fixer la position du moment de la vibration antisymétrique ; dans le cas du sulfate de lithium, les deux moments sont obliques et il est beaucoup plus difficile d'évaluer leurs directions.

On peut encore remarquer que les problèmes posés par l'interprétation des spectres étant très variés, et les difficultés rencontrées différentes les unes des autres, on ne peut pas indiquer une marche à suivre qui s'appliquerait automatiquement dans tous les cas : il s'agit tantôt de vérifier une hypothèse, tantôt de calculer une direction, tantôt de procéder par tâtonnements.

Lorsque les conditions que nous avons indiquées sont réalisées au moins partiellement, l'absorption infrarouge fournit une méthode théoriquement assez simple, dont l'interprétation est assez immédiate (plus que pour l'effet Raman) qui peut compléter utilement les données des rayons X et dont les résultats peuvent être comparés à ceux des autres méthodes qui s'appliquent à l'étude de la position des atomes d'hydrogène dans les cristaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. AHMED (F. R.) et CRUICKSHANK (D. W. J.). — *Acta Cryst.*, 1953, 6, 385.
2. BEEVERS (C. A.), MACDONALD (T. R. R.), ROBERTSON (J. H.) et STERN (F.). — *Acta Cryst.*, 1952, 5, 689.
3. CHAPELLE (J.). — *Bull. Soc. fr. Minér.*, 1950, 73, 537.
4. COUTURE-MATHIEU (L.) et BARDET (L.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1952, 234, 931.
5. COX (E. G.). — *J. Chem. Soc.*, 1931, 2313.
6. DROUARD (E.). — *Bull. Soc. fr. Minér.*, 1957, 80, 97.
7. DROUARD (E.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1958, 247, 68.
8. DROUARD (E.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1959, 249, 665.
9. DROUARD (E.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1961, 252, 1437.
10. DROUARD (E.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1956, 243, 370.
11. DROUARD (E.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, 240, 1700.
12. ELLIS (J. W.) et BATH (J.). — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1938, 6, 221.
13. GARRETT (B. S.). — *Thèse Univ. Arkansas*, 1954.
14. GROTH (P.). — *Chemische Kristallographie*, Leipzig, 1906, 1, 604.
15. HERZBERG (G.). — *Infrared and Raman Spectra*, New York, 1945.
16. ITOH (J.), KUSAKA (R.), KIRIYAMA (R.) et YABUMOTO (S.). — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1953, 21, 1895.
17. JONES (L. H.). — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1954, 22, 217.
18. KISHORE (R.) et PADMANABHAN (V. M.). — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1951, 33, 360.
19. KRISHNAMURTI (D.). — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1959 A, 50, 223.
20. LARSON (A. C.) et HELMHOLZ (L.). — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1954, 22, 2049.
21. LORD (R. C.) et MERRIFIELD (R. E.). — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1953, 21, 166.
22. MARIENAN (R.). — *Thèse Paris*, 1947.
23. MURAKAMI (M.) et HIRAHARA (E.). — *Chemic. Abstracts*, 1955, 15309 b.
24. NAKAMOTO (K.), MARGOSHES (M.) et RUNDLE (R. E.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 6480.

25. NATTA (G.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1928, **58**, 870.
 26. PAKE (G. E.). — *Colloque C. N. R. S.*, Paris, 1953, **53 C**, 104.
 27. PEPINSKY (R.). — *Z. f. Kristallogr.*, 1939 A, **102**, 119.
 28. PRINGLE (G. E.). — *Acta Cryst.*, 1954, **7**, 716.
 29. RABAUD (H.) et GAY (R.). — *Cahiers de Phys.*, 1956, 26.
 30. SMITH (H. G.). — *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 604.
 31. SOUTIF (M.) et AYANT (Y.). — *Colloque C. N. R. S.*, Paris, 1953, **53 C**, 107.
 32. STERN (F.) et BEEVERS (C. A.). — *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 341.
 33. VASSAS-DUBUISSON (C.). — *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 1953, **50**, 98.
 34. WEIL (A.) et MATHIEU (J. P.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1952, **234**, 1868.
 35. WEIL-MARCHAND (A.). — *Thèse Paris*, Masson, 1957.
 36. WOOSTER (W. A.). — *J. Chimie Phys.*, 1953, **50 C**, 19.
 37. ZIEGLER (G. E.). — *Z. f. Kristallogr.*, 1934, **89**, 456.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'effet Mössbauer.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 avril 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

É. DROUARD

Imprimé avec les *Annales de Physique*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 3^e TRIMESTRE, N^o D'ORDRE 3908, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N^o 4466. — 7-1962.



Thèse publiée par les *ANNALES DE PHYSIQUE*, 13^e Série - Tome 7, 1962